



Escola Universitària d'Enginyeria
T cnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLIT CNICA DE CATALUNYA

"APLICACIÓ DEL PROCÉS FOTO-FENTON AL TRACTAMENT DE CONTAMINANTS EMERGENTS EN PLANTA PILOT"



TFG presentat per optar al t t l de GRAU en
ENGINYERIA QUÍMICA
per **Jordi Sanz Moreno**

Barcelona, 09 de Juny de 2015

Director: Montserrat Pérez Moya
Departament Química (DEQ)
Universitat Polit cnica de Catalunya (UPC)



Escola Universitària d'Enginyeria
T cnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLIT CNICA DE CATALUNYA

Volum I

Memòria

TREBALL DE FI DE GRAU



“APLICACIÓ DEL PROCÉS FOTO-FENTON AL TRACTAMENT DE CONTAMINANTS EMERGENTS EN PLANTA PILOT”

TFG presentat per obtenir el títol de GRAU en
ENGINYERIA QUÍMICA
Per **Jordi Sanz Moreno**

Barcelona, 09 de Juny de 2015

Director: Montserrat Pérez Moya
Departament de Química (DEQ)
Universitat Polit cnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX MEMÒRIA

VOLUM I

Índex Memòria	1
Índex Annex	3
Índex Taules	4
Índex Figures	5
Resum.....	7
Resumen	9
Abstract	11
Agraïments	13
Capítol 1: Introducció.....	15
1.1. Motivació	17
1.2. Objectius	17
1.3. Etapes del treball	18
1.3.1. Descripció de les etapes del treball	18
1.3.2. Diagrama de les etapes del treball.....	19
1.4. Paracetamol	20
1.5. Processos d'oxidació avançada (POAs).....	23
1.6. Reaccions Fenton.....	25
1.6.1. Reacció Fenton	25
1.6.2. Reacció Fenton-Like.....	26
1.6.3. Reacció Foto-Fenton	26
1.6.4. Descomposició de la matèria orgànica.....	27
1.7. Paràmetres que influeixen en el procés Foto-Fenton	28
1.8. Indicadors de qualitat de l'aigua	29
1.8.1. Demanda Bioquímica d'Oxigen (DBO)	30
1.8.2. Demanda Química d'Oxigen (DQO).....	32
1.8.3. Carboni Orgànic Total (TOC)	32
1.8.4. Relacions i estimacions dels paràmetres.....	33
1.9. Estat de l'art	34
Capítol 2: Mètodes analítics.....	37
2.1. Introducció	39
2.2. Carboni Orgànic Total (TOC)	39
2.3. Espectrofotòmetre UV-visible	40

2.4.	Determinacions on-line	42
2.4.1.	pH.....	42
2.4.2.	Oxigen dissolt	43
2.4.3.	Conductivitat	44
2.4.4.	Potencial redox	46
Capítol 3:	Mètodes experimentals.....	47
3.1.	Planta pilot.....	49
3.1.1.	Material, Reactius i Productes	50
3.1.2.	Procediment	51
3.2.	Determinació concentració H ₂ O ₂	53
3.2.1.	Principis del mètode	53
3.2.2.	Mostres: procediment i observació	54
3.2.3.	Recta de calibratge.....	55
3.3.	Determinació Carboni Orgànic Total (TOC)	58
3.3.1.	Principis del mètode	58
3.4.	Resum-Justificació paràmetres	59
3.5.	Disseny Experimental	61
3.5.1.	Blancs i Preliminars	61
3.5.2.	Dosificació i Disseny 2 ² en Estrella.....	61
Capítol 4:	Resultats i discussió	65
4.1.	Estudi de la llum UV rebuda pel sensor	67
4.2.	Assajos Blancs i Preliminars	70
4.3.	Assajos amb dosificació	73
4.4.	Estudi estadístic.....	79
Capítol 5:	Avaluació econòmica	83
5.1.	Costos del material, reactius i gestió dels residus.....	85
5.2.	Costos energètics	87
5.3.	Costos de personal.....	88
5.4.	Amortització de l'equipament	89
5.5.	Costos totals	90
Capítol 6:	Conclusions	91
6.1.	Conclusions del projecte	93
6.2.	Propostes de millora.....	95
Capítol 7:	Bibliografia	97
7.1.	Referències bibliogràfiques.....	99
7.2.	Bibliografia de Consulta	100

ÍNDEX ANNEXOS

Volum II

Índex Annexos	1
1. Plantilla Excel.....	3
2. Resultats tabulats assajos.....	5
2.1. Blancs i Preliminars	5
2.2. Disseny Experimental 2 ² en estrella (dosificació)	9
3. Gràfiques assajos duplicats	15
3.1. Blancs i Preliminars	15
3.2. Disseny experimental 2 ² en estrella (dosificació)	17
4. Gràfiques comparació assajos dosif (sense barres d'error)	23
5. Diferents models empírics per a predir la reducció del TOC	25
6. Fitxes de seguretat	29
6.1. Fitxa de seguretat del paracetamol.....	29
6.2. Fitxa de seguretat del peròxid d'hidrogen.....	31
6.3. Fitxa de seguretat del sulfat de ferro (II) heptahidratat	33
6.4. Fitxa de seguretat del metavanadat amònic.....	40
6.5. Fitxa de seguretat de l'àcid clorhídric	47
6.6. Fitxa de seguretat de l'hidròxid de sodi	49
7. PNTs	51
7.1. PNT planta pilot	51
7.2. PNT TOC (determinació carboni orgànic total)	64
7.3. PNT determinació peròxid d'hidrogen (Espectrofotòmetre)	69
8. Líquids calibratge sensors	79

ÍNDEX TAULES

Taula 1. Principis actius de major consum l'any 2003 a Espanya.	21
Taula 2. Concentracions de fàrmacs detectades en aigües superficials	21
Taula 3. Classificació POAs	24
Taula 4. DBO ₅ per a diferents aigües	31
Taula 5. Relació DBO ₅ /DQO	34
Taula 6. Antecedents de la mineralització del paracetamol mitjançant POAs	35
Taula 7. Conductivitat per a diferents tipus d'aigua	45
Taula 8. Absorbàncies obtingudes per als diferents patrons.	56
Taula 9. Resum paràmetres a controlar i condicions dels assajos.	59
Taula 10. Assajos blancs i preliminars	61
Taula 11. Valors de les variables o factors del disseny experimental.....	62
Taula 12. Assajos disseny 2 ² en estrella.....	64
Taula 13. Resum mineralitzacions dosificació i sense dosificació escollit	78
Taula 14. Cost material necessari per als assajos.....	85
Taula 15. Cost dels reactius i substàncies necessàries	86
Taula 16. Cost de l'aigua utilitzada.....	86
Taula 17. Cost de la gestió dels residus	87
Taula 18. Cost consum elèctric	87
Taula 19. Costos del personal.....	88
Taula 20. Cost equipament	89

ÍNDIX FIGURES

Figura 1. Diagrama de Gantt de les tasques a desenvolupar durant el treball....	19
Figura 2. Diagrama de subtasques en cada tasca principal	20
Figura 3. Diferents representacions de la molècula de paracetamol.	22
Figura 4. Estructura fenacetina i paracetamol.....	22
Figura 5. Obtenció del paracetamol	22
Figura 6. Eliminació d'un colorant tèxtil amb el procés Foto-Fenton	25
Figura 7. Mecanisme procés Foto-Fenton	27
Figura 8. Fracció de les espècies Fe(III) i Fe(OH) ₃ en equilibri.	28
Figura 9. Analitzador TOC (Laboratori EUETIB)	39
Figura 10. Funcionament del TOC	40
Figura 11. Espectrofotòmetre (Laboratori EUETIB)	40
Figura 12. Llei de Beer-Lambert-Bouguer.....	41
Figura 13. Funcionament espectrofotòmetre de doble feix de llum	41
Figura 14. Planta Pilot (laboratori EUETIB)	49
Figura 15. Mostres de dos assajos a punt per al espectrofotòmetre.	54
Figura 16. Recta de calibratge Concentració-Absorbància.....	57
Figura 17. Regió estudiada pel disseny 2 ² en estrella.....	63
Figura 18. Intensitat de la llum rebuda al sensor durant el temps d'assaig	67
Figura 19. TOC i peròxid d'hidrogen dels 3 assajos problema	67
Figura 20. Tendència de la intensitat de la llum rebuda	68
Figura 21. Color de la dissolució en diversos instants de l'assaig	69
Figura 22. TOC/TOCo dels blancs i preliminars.....	70
Figura 23. H ₂ O ₂ /H ₂ O _{2o} dels blanc i preliminars.....	72
Figura 24. Exemple procediment per a assajos amb rèpliques	73
Figura 25. TOC/TOCo assajos amb dosificació	74
Figura 26. H ₂ O ₂ /H ₂ O _{2o} assajos amb dosificació	75
Figura 27. Comparació resultats preliminars i dosificació (TOC)	76
Figura 28. Comparació resultats preliminars i dosificació (H ₂ O ₂).....	77
Figura 29. Comparativa millor resultats dosificació-sense dosificació	78
Figura 30. Efecte dels factors del disseny experimentals Font: minitab	79
Figura 31. Paràmetres del model empíric analitzats pel Minitab	81
Figura 32. Superfície reducció del TOC segons el valor de les variables.....	81
Figura 33. Repartiment dels costos en cada tipus de projecte.....	90

RESUM

L'aigua és un recurs vital per a la vida dels éssers vius i com a tal és important cuidar-la i mantenir-la. Malgrat això, els hàbits de consum actual estan generant una sèrie de residus que acaben arribant aigües de consum, superficials i subterrànies. Entre aquestes noves substàncies es troben els PPCPs (fàrmacs i productes d'higiene personal). Dintre d'aquest grup es troba el paracetamol, un dels principis actius més venut al món, però a la vegada tòxic per acumulació al fetge.

Aquest augment de la concentració de paracetamol a les diferents aigües desperta l'interès de com pot ser eliminat i és aquí on apareix el procés foto-Fenton com a tècnica de tractament alternativa.

Aquest estudi s'ha centrat en la degradació de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de paracetamol fixant les mateixes condicions de pH, temperatura i intensitat de la llum.

Un estudi preliminar ha permès fixar la concentració de catalitzador de Fe^{2+} en $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i la de peròxid d'hidrogen en $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Mitjançant el disseny d'experiments s'ha estudiat la millor forma de dosificar el peròxid d'hidrogen per aconseguir la total mineralització del paracetamol i els seus intermediaris. S'aconsegueix una mineralització màxima del 81,1% addicionant un percentatge inicial del 20% d' H_2O_2 i la resta a partir dels 0 minuts de reacció fins arribar als 60 min de dosificació.

RESUMEN

El agua es un recurso vital para la vida de los seres vivos y como tal, es importante cuidarla y mantenerla. A pesar de ello, los hábitos de consumo actual están generando una serie de residuos que terminan llegando a las aguas de consumo, superficiales y subterráneas. De entre estas nuevas sustancias se encuentran los PPCPs (fármacos y productos de higiene personal). Dentro de este grupo se encuentra el paracetamol, uno de los principios activos más vendido en el mundo, pero a la vez, tóxico por acumulación en el hígado.

Este aumento de la concentración de paracetamol en las diferentes aguas despierta el interés de cómo puede ser eliminado y es aquí donde aparece el proceso foto-Fenton como técnica de tratamiento alternativa.

Este estudio se ha centrado en la degradación de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de paracetamol fijando las mismas condiciones de pH, temperatura e intensidad de la luz.

Un estudio preliminar ha permitido fijar la concentración de catalizador de Fe^{2+} en $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i la de peróxido de hidrógeno en $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Mediante el diseño de experimentos se ha estudiado la mejor forma de dosificar el peróxido para conseguir la total mineralización del paracetamol y sus intermediarios. Se consigue una mineralización máxima del 81,1% adicionando un porcentaje inicial del 20% d' H_2O_2 y el resto a partir de los 0 minutos de reacción hasta llegar a los 60 min de dosificación.

ABSTRACT

Water is an essential resource for all life on the planet and that's the main reason why we have to take care of it and also try our best to maintain its quality. However, the current consumption habits are generating a wide range of waste that did not exist just a few years ago and in many cases the end up in in drinking water, surface water and groundwater. Among these new substances are PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products). A good example of these substances is acetaminophen, one of the active ingredients which is one of the most sold worldwide but it is also very toxic when it accumulates in the liver.

This increase in the acetaminophen concentration in the different waters really catches the attention and interest, especially when it comes to the way it can be removed. In this point is when the photo- Fenton process appears as an alternative treatment technique.

The study focuses on the degradation of 40 mg·L⁻¹ of acetaminophen, always in same conditions of pH, temperature and light intensity.

A preliminary study has allowed set the concentration of catalyst of Fe²⁺ in 5 mg·L⁻¹, whereas the peroxide is set at 378 mg·L⁻¹.

By designing experiments it has been studied the best way to dosing the peroxide to achieve total mineralization of acetaminophen and their intermediaries. Maximum mineralization of 81,1% by adding an initial percent of 20% and the rest d' H₂O₂ from 0 minutes reaction up to 60 minutes of dosing is achieved.

AGRAÏMENTS

En primer lloc vull agrair a Montserrat Pérez Moya tot el suport mostrat per a que aquest projecte tirés endavant i tota l'ajuda aportada en qualsevol moment en que els dubtes no em deixaven veure com continuar aquest camí. Per tot això, per tots els correus i reunions, per tots els mals de cap responsables d'haver de solucionar els problemes amb els aparells de la forma més immediata possible...

Moltes gràcies Montserrat.

A Francesca Audino, per tot el temps dedicat en organitzar i guiar, sobretot, els primers passos d'aquest projecte i estar sempre disponible per a allò que necessités.

Moltes gràcies Francesca.

A Patrícia i Gerard per la seva ajuda desinteressada en realitzar assajos de prova per a poder-me formar amb la planta pilot. A l'Ester Parellada per la gran tasca de compaginar tots dos un projecte molt semblant, posant sempre facilitats per a organitzar-nos quan el temps jugava en contra i compartint els resultats d'algun assaig que era comú als projectes.

Moltes gràcies a tots tres, Ester, Patrícia i Gerard.

Per últim, agrair a aquelles persones que m'envolten en el dia a dia i que han hagut d'aguantar els habituals moments d'estrès i nervis donant suport moral.

Moltes gràcies família i companys de pis, i perdoneu si m'heu hagut d'aguantar molt.

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ

1.1. Motivació

L'aigua juntament amb l'oxigen són els recursos essencials per a la vida. No obstant això, del 100% de l'aigua del planeta tan sols un 3% és aigua dolça i d'aquest, tan sols un 1% és accessible. És a dir, tan sols un 0,03% de l'aigua mundial està accessible per a l'ús dels éssers vius i per tant, és important mantenir-la en un estat adequat. Aquesta afirmació xoca amb el consumisme humà i les males arts d'aquests, que estan contaminant cada cop més les aigües, de forma que els tractaments convencionals no són suficients.

Aquest fet porta a l'estudi de nous processos que ajudin i complementin els mecanismes ja instal·lats. Els processos d'oxidació avançada són una d'aquestes possibilitats amb bons resultats, però encara amb molt potencial per explotar.

La disponibilitat d'una planta pilot i de tot l'equipament necessari per a poder utilitzar els processos d'oxidació avançada permet endinsar-se en aquest camí que encara queda per descobrir, de forma que s'analitza el rendiment d'aquests en la descontaminació de l'aigua, aplicant-los per a la eliminació d'un contaminant concret, el paracetamol.

La motivació rau en el fet d'intentar ajudar a descontaminar l'aigua, be molt escàs en molts indrets i que tanta falta els fa. Aquesta acció fa que per petita que sigui, reconforti la meua idea d'intentar aplicar els coneixements per portar a terme accions favorables a la millora de la vida al nostre planeta.

1.2. Objectius

1. Estudi i posada en pràctica de la millor metodologia de presa, conservació i anàlisi de la mostra per a les determinacions necessàries. Criteris a seguir: qualitat i precisió del resultat, selecció del mètode més econòmic i ús dels reactius menys perillosos per al medi ambient.
2. Neteja i posada a punt de la planta pilot.
3. Realitzar les rectes de calibratge dels diferents aparells: TOC i espectrofotòmetre.
4. Estudiar la mineralització d'una mostra de paracetamol emprant el procés foto-Fenton.
 - a. Viabilitat del procés Foto-Fenton [blancs].
 - b. Determinació de la concentració dels reactiu de Fenton (Fe^{2+} i H_2O_2) [preliminars].
 - c. Quantificar la diferència entre mineralitzar el paracetamol amb la reacció Fenton-like i amb la foto-Fenton (sense dosificació).
 - d. Determinació de les condicions òptimes per a la dosificació del peròxid d'hidrogen dintre del rang estudiat.
5. Realitzar un estudi estadístic sobre els resultats obtinguts amb el disseny experimental per a determinar la importància dels factors del disseny.

1.3. Etapes del treball

1.3.1. Descripció de les etapes del treball

El treball compta de les següents etapes:

- **Introducció:** compta amb la base teòrica necessària per entendre que és el que es farà i com es farà. Es tracta el contaminant estudiat (paracetamol), els processos d'oxidació avançada i concretament el Fenton amb les seves variants que serà l'utilitzat. Per últim, es tracten els paràmetres que mesuren la qualitat de l'aigua posant més èmfasi en aquells que interessen per al control del paracetamol, com són la DQO, DBO i el TOC.
- **Mètodes analítics i experimentals:** compta amb una explicació detallada del material necessari i del procés pas a pas seguit en cada repetició de l'experiment. Altrament, s'especifiquen les característiques i funcionament dels aparells utilitzats així com les tècniques analítiques usades en les determinacions experimentals.
- **Experiments del procés Foto-Fenton:** mostra un resum dels experiments realitzats amb els resultats obtinguts i posterior discussió dels mateixos.
- **Avaluació econòmica:** consta dels costos procedents d'investigació desglossats en costos de material, de reactius, de recursos humans i de recursos energètics.
- **Conclusions:** s'exposen les conclusions un cop s'ha conclòs la investigació.
- **Annexos:** consten de les fitxes de seguretat, dels PNT¹ i de la totalitat dels resultats obtinguts en tots els experiments.

¹ PNT: Procediment Normalitzat de Treball

1.3.2. Diagrama de les etapes del treball

En primer lloc s'exposa un diagrama de Gantt per visualitzar com s'han repartit les tasques en el temps.

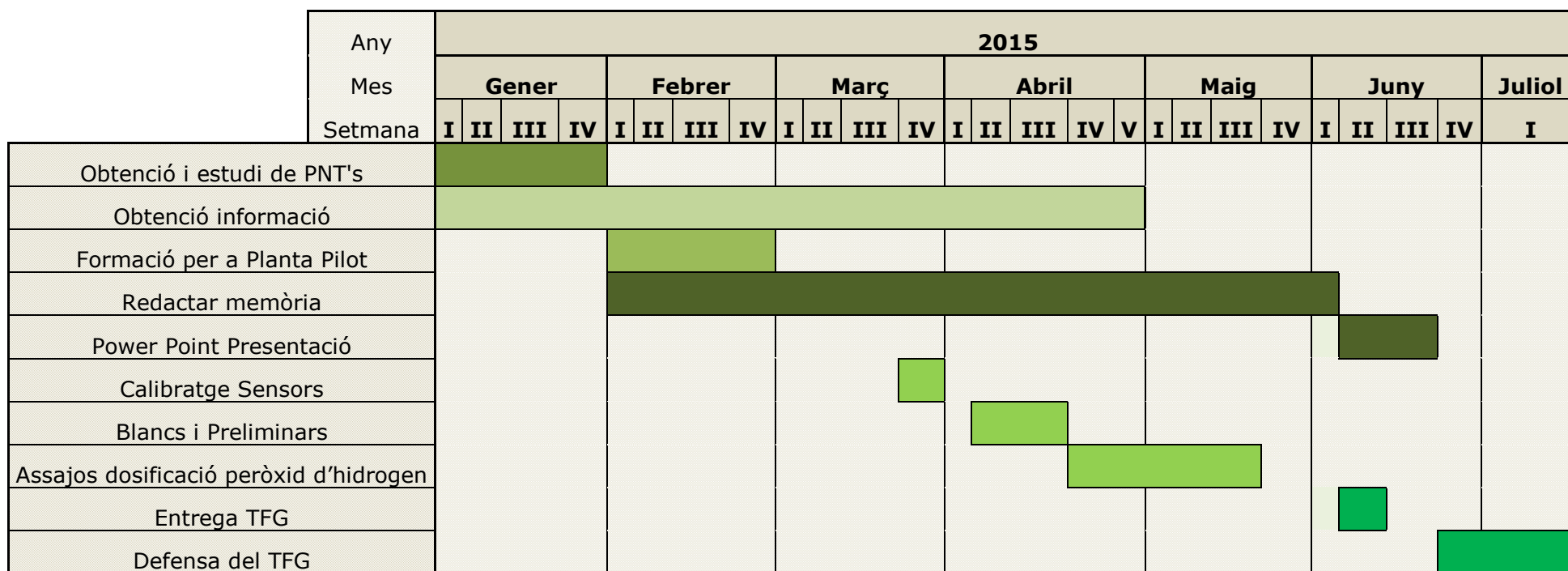


Figura 1. Diagrama de Gantt de les tasques a desenvolupar durant el treball
Font: pròpia

En segon lloc, es mostren els diagrames que detallen que inclou cada una de les tasques generals.

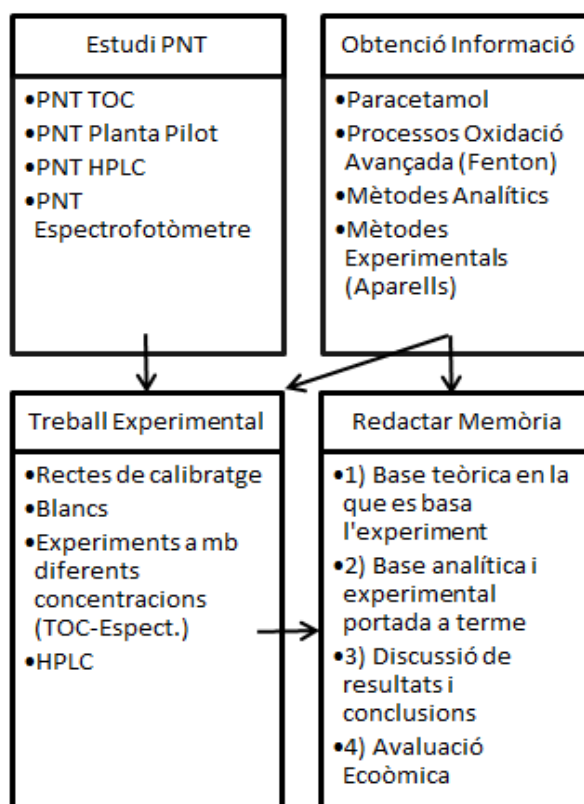


Figura 2. Diagrama de subtasques en cada tasca principal
Font: pròpia

1.4. Paracetamol

Introducció

Esta demostrada la presència de restes de productes farmacològicament actius en aigües residuals, així com la baixa eliminació d'aquests en els processos de depuració convencionals. Així mateix s'han detectat molts d'aquests compostos en aigües subterrànies i superficials, existint estudis de l'efecte perjudicial per l'acumulació d'aquests en la fauna aquàtica i en la salut humana, així com, la proliferació de microorganismes resistents als antibiòtics [Cortacans Torre, J.A., Càtedra Enginyeria Sanitària i Ambiental].

Dintre de les substàncies farmacològiques hi ha antidepressius, antiepilèptics, antibiòtics, antiinflamatoris i analgèsics, etc. L'últim grup inclou el paracetamol, substància que centra aquest estudi.

Taula 1. Principis actius de major consum l'any 2003 a Espanya.

Font: Sistema Nacional de Salut a Espanya.

Principi Actiu	Envasos totals (milers unitats/any)
Paracetamol	31674
Omeprazol	19114
Ibuprofeno	15830
Enalapril maleato	8952
Atorvastatina	7547
Simvastatina	6587
Amlodipino	5599
Ranitidina	5468
Torasetamida	5043
Budesonida	4387

Taula 2. Concentracions de fàrmacs detectades en aigües superficials.

Font: Cortacans Torre, J.A., Càtedra Enginyeria Sanitària i Ambiental: "Adaptat de Daughton i Ternes, 1999; Boxal, 2004".

Tipus de fàrmacs	Substància detectada	Concentració màxima (ng/l)
Antibiòtic	Sufametoxazol	1900
	Lincomicina	730
	Trimetoprim	710
Antiàcids	Cimetidina	580
Analgèsics	Diclofenac	1200
	Carbamacepina	1100
	Codeina	1000
Antiinflamatoris i antipirètics	Paracetamol	10000
	Ibuprofeno	3400
Estimulant	Cafeïna	6000
Antilipemiantes	Bezafibrato	3100
	Gemfibrozil	510
Beta-bloquejant	Bisoprolol	2900
	Metoprolol	2200

Com es pot veure, el paracetamol és el que compta amb una presència més significativa, motiu pel qual l'estudi d'aquest compta amb una importància més rellevant.

Propietats químiques i obtenció

El paracetamol és un metabòlit de la fenacetina, un analgèsic molt utilitzat antigament, que per ser tòxic a les dosis terapèutiques, ja no és utilitzat. Però metabolitzat a paracetamol perd la toxicitat deixant intacte les propietats analgèsiques i antipirètiques.

- Noms: paracetamol o acetaminofèn (N-acetil-para-aminofenol o para-acetil-aminofenol)
- Fórmula química: $C_8H_9NO_2$
- Pes molecular: 151,7 g

- Punt de fusió: 169°C
- Densitat: 1,293 g/cm³
- Solubilitat en l'aigua a 20°C: 1,4g/100ml (també soluble en etanol, metanol i dimetilformamida)
- Àcid dèbil amb pka=9,5

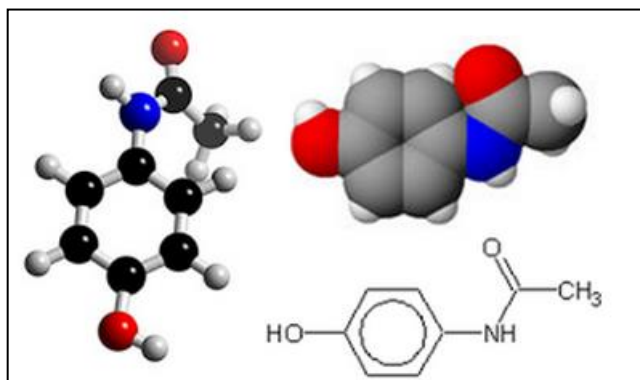


Figura 3. Diferents representacions de la molècula de paracetamol.
Font: analisisquimica.blogspot

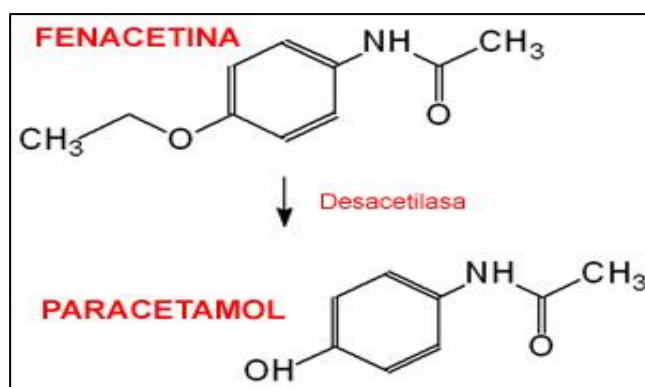


Figura 4. Estructura fenacetina i paracetamol.
Font: IQB

El procés de síntesi (figura 5) consisteix en la reacció entre el p-aminofenol i l'anhidrid acètic produint l'acetilació del p-aminofenol i obtenint així àcid acètic i el paracetamol.

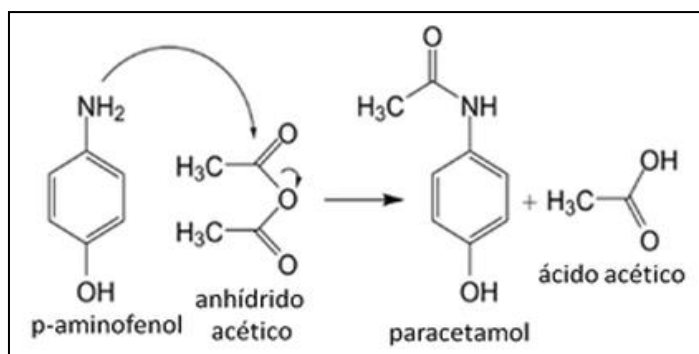


Figura 5. Obtenció del paracetamol.
Font: analisisquimica.blogspot

Perillositat

El paracetamol, com en tot, comporta risc en la sobre dosificació. No obstant això, en aquest cas s'agreuja degut a que la dosi terapèutica i la dosi tòxica estan molt pròximes. En nens, la dosi terapèutica màxima és de 80 mg/(kg·dia), essent la dosi tòxica de 150 mg/(kg·dia), mentre que en adults la dosi terapèutica màxima és de 4 g/dia essent la dosi tòxica de 10 g/dia [Soza, A., hepatitis.cl].

D'altra banda, està contra indicat en pacient amb infermetat hepàtica i s'ha observat que la principal causa de lesions hepàtiques és la intoxicació per paracetamol. Cal dir, que la intoxicació per acetaminofèn és de les més mortals i accessibles, a més és molt difícil de diagnosticar i els danys també apareixen per ingerir petites dosis d'aquest durant molt de temps.

La intoxicació rau en una sobreproducció i acumulació de NAPBQ que excedeix la capacitat de regeneració de les reserves hepàtiques de glutatió. La gran reactivitat del NAPBQ li permet unir-se amb un enllaç covalent a les proteïnes de la superfície dels hepatòcits fins causar la necrosi del teixit [Agència Valenciana de la Salut].

Com s'ha dit, no tot el paracetamol pot ser eliminat amb els sistemes actuals de tractament, per lo que queda paracetamol dissolt als efluents i fins i tot a les aigües potables. Per aquest motiu i davant del creixement d'aquesta substància i altres, s'estan buscant nous sistemes de purificació d'aquestes aigües, prestant especial atenció als processos d'oxidació avançada.

1.5. Processos d'oxidació avançada (POAs)

Les aigües residuals que arriben a les plantes de tractament d'aigua porten en gran part, contaminants procedents de l'activitat humana, ja sigui per l'ús domèstic o per l'ús laboral (indústria, agricultura...). Aquestes aigües són sotmeses a un tractament preliminar basat en els principis físics (gravetat) per fer sedimentar i eliminar les partícules sòlides en suspensió. Posteriorment, una segona fase de tractament químic per transformar la matèria dissolta en sòlids que sedimentin. Finalment, es sotmet el corrent a diverses formes de filtració cada cop més específica eliminant contaminants cada cop més específics. Malgrat aquest procés, les aigües de sortida continuen tenint una important concentració dels contaminants ja mencionats i amb el temps, aquesta problemàtica s'agreuja pel continu augment del consum.

Així doncs, els processos de depuració insuficients, la creixent demanda de la societat per a la descontaminació de les aigües i la regulació cada cop més estricta han portat a desenvolupar noves tecnologies de depuració com són els processos d'oxidació avançada. Aquests processos es poden dividir en fotoquímics i no fotoquímics.

Els processos d'oxidació avançada són una alternativa en el tractament d'aigües contaminades amb substàncies tòxiques difícilment biodegradables i per l'eliminació de microorganismes nocius [Pignatello, et. Al 2006].

Els POAs poden definir-se com processos que impliquen la formació de radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), radicals aquests que tenen molt més potencial d'oxidació que altres oxidants tradicionals. Per exemple, el potencial d'alguns oxidants són

2,07V per a l'ozó, 1,78V per al peròxid d'hidrogen, 1,57V per al diòxid de clor, i 1,36V per al clor, mentre que el potencial d'oxidació del $\cdot\text{OH}$ és de 2,8V, el més elevat amb un marge bastant pronunciat. Així doncs, aquests radicals són capaços d'oxidar compostos orgànics per abstracció de l'hidrogen o per adició electrofílica a dobles enllaços generant radicals orgànics lliures ($\text{R}\cdot$), que a la vegada reaccionen amb l'oxigen donant a lloc a una sèrie de reaccions de degradació que poden portar a la completa mineralització² del contaminant. Cal dir però, que aquests radicals són tòxics per als microorganismes ja que ataquen de forma letal la paret externa d'aquests.

Taula 3. Classificació POAs.

Font: pròpia.

No fotoquímics	Fotoquímics
Ozonització (O_3)	UV/ H_2O_2
Ozonització amb H_2O_2 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ O_3
Oxidació Humida	Fotocatàlisi Heterogènia
Oxidació Electroquímica	Fotocatàlisi Homogènia
Processos Fenton	Foto-Fenton
Ultrasons	Fotòlisi ultravioleta de buit
Plasma no tèrmic	
Feixos d'electrons	

Aquests processos compten amb les següents avantatges:

- Transformen i destrueixen químicament el contaminant fins la mineralització.
- En general, no formen subproductes que requereixin posterior processament, com per exemple, no formant fangs.
- Són molt útils per a contaminants refractaris que resisteixen altres mètodes de tractament, principalment el biològic.
- Són ideals per a preparar els corrents de tractament convencional. Augmenten la biodegradabilitat.
- Són ideals per a tractar contaminants presents en baixes concentracions.
- Flexibilitat de disseny.
- Ús d'espais petits.

D'altra banda, compten també amb inconvenients:

- Poden tenir costos operacionals elevats.
- Adició de reactius de forma constant.
- Ús d'agents oxidants de manipulació complexa.

Per tant, l'interès d'aquests processos pot estar en utilitzar-los com a pretractament de les aigües residuals abans de que aquestes siguin conduïdes a les plantes de tractaments convencionals o per a la degradació de components no-biodegradables.

² Mineralització: degradació completa d'un compost orgànic fins els seus constituents minerals (inorgànics)

Les aplicacions dels processos d'oxidació avançada no rau tan sols en el possible pretractament de les aigües residuals que arriben a les EDARs³, sinó que també tenen especial importància en les indústries que empren tintura (tèxtil, pintures, colorants, etc.) ja que com es pot veure al següent exemple, els POAs són capaços d'eliminar els tints.

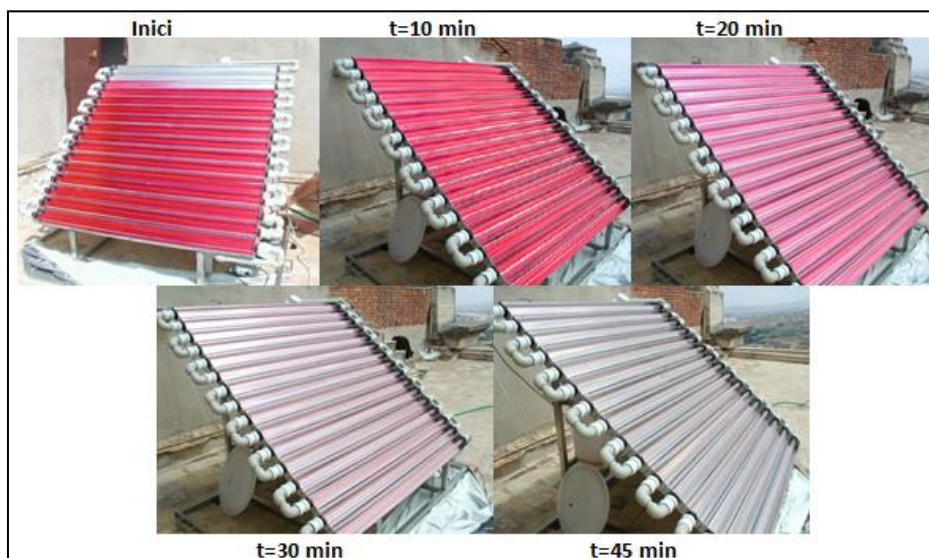


Figura 6. Eliminació d'un colorant tèxtil amb el procés Foto-Fenton.

Font: DITEXPA

Com es pot observar, als 45 minuts de l'inici de l'experiment el colorant ja està gairebé degradat en la totalitat, fet que mostra la utilitat d'aquest procés. Cal afegir que encara podria ser més efectiu si en lloc d'utilitzar la llum solar es recórrer a un sistema de làmpades de llum ultraviolada, tal i com s'explica a continuació.

1.6. Reaccions Fenton

Com s'ha mostrat en l'anterior apartat, un dels processos d'oxidació avançada són les reaccions Fenton, les quals poden ser incloses dintre dels processos fotoquímics o dels no fotoquímics, segons les condicions en les que la reacció es porta a terme.

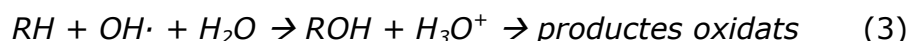
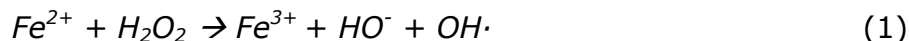
1.6.1. Reacció Fenton

H.J.H. Fenton va descobrir la possibilitat de la oxidació de nombroses molècules orgàniques en solució aquosa mitjançant l'agregació simultània d'un catalitzador de ferro soluble en l'aigua i peròxid d'hidrogen (H_2O_2). Aquest procés destacava per la simplicitat, doncs no calia recórrer a altes pressions o temperatura, era suficient l'equip convencional i ajustar un pH àcid.

Es sap que el procés d'oxidació que es porta a terme comporta un bon nombre de reaccions elementals i d'intermediaris, però que el responsable de l'oxidació és el radical hidroxil $\cdot OH$, procedent de la descomposició del peròxid d'hidrogen en medi àcid.

³ EDAR: estació depuradora d'aigües residuals

El mecanisme acceptat de la reacció és el descrit per Haber i Weis [Haber and Weis, 1934]. En un ambient de fosc i medi àcid, la combinació de l' H_2O_2 amb el catió del ferro Fe^{2+} format al dissoldre's la sal de ferro (II) al aigua, va generant els radicals $\cdot\text{OH}$ (reacció 1), qui a la vegada actuaran en dos reaccions: s'encarregaran de descompondre la matèria orgànica (reacció 3) i oxidaran el ferro (II) a ferro (III), reacció improductiva (reacció 2).

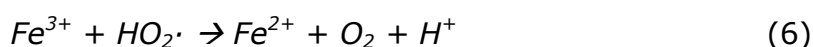
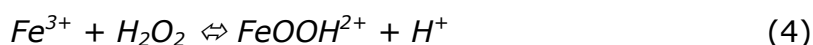


El mecanisme es desenvolupa en excés de peròxid d'hidrogen de forma que la reacció (2) d'oxidació del ferro (II) a ferro (III) limita el procés, ja que acaba per exhaurir el ferro(II) de forma que no es poden produir més radicals hidroxil.

1.6.2. Reacció Fenton-Like

La reacció Fenton-like (reaccions 4-6) és el procés de regeneració del ferro (II), és a dir, la reacció que proporciona que el ferro oxidat [ferro (III)] redueixi a ferro (II) per poder així continuar reaccionant amb l' H_2O_2 en excés i formar més radicals hidroxil.

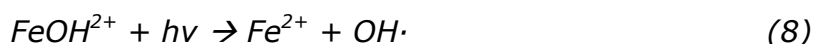
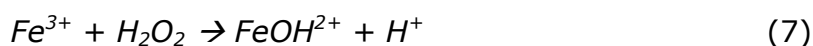
A les reaccions de Fenton s'afegeixen les següents:



La reacció de Fenton (1) és considerablement més ràpida que aquesta segona de regeneració del ferro (II). Així doncs, un cop el ferro (II) procedent de la sal ha reaccionat amb el peròxid d'hidrogen mitjançant la reacció 1, la producció dels radicals hidroxil que són els que interessen, queda limitada a la reacció Fenton-like, que com s'ha dit, es desenvolupa a una velocitat molt més baixa, i per tant, l'oxidació de la matèria orgànica també serà més lenta.

1.6.3. Reacció Foto-Fenton

El mecanisme és l'explicat en la reacció Fenton, però en aquest cas la regeneració del ferro (II) no és el Fenton-like, sinó que és mitjançant un procés foto reductor molt més ràpid. Per tant, és imprescindible una font de llum ($h\nu$ a la reacció).



Les reaccions 7 i 8 permeten reduir molt ràpidament el ferro (III) a ferro (II) de forma que la velocitat de formació de radicals hidroxil no disminueix com en el cas del Fenton-like. Així doncs, tenint en compte que el ferro segueix un bucle que fa que el ferro (II) no s'acabi, és el peròxid d'hidrogen que estava en excés és qui acaba exhaurint-se i aturant la reacció.

Es tracta d'una reacció que requereix radiacions de fins a 410 nm, és a dir, es pot portar a terme fins i tot amb la llum solar. Malgrat això, el mecanisme és més ràpid utilitzant una làmpada de llum ultraviolada [Pignatello et. Al 2006].

Paral·lelament, la irradiació de Fe(III) amb H₂O₂ dona lloc a la formació d'intermediaris de ferro amb alt estat d'oxidació, responsable de l'atac directe a la matèria orgànica. L'absorció de llum visible del complex format entre el Fe(III) i el peròxid d'hidrogen sembla ser la causa de la formació de tals oxidants. Apareix, per tant, una via alternativa d'oxidació de contaminants al marge del radical hidroxil [PFC: José Blanco Jurado, 2009].

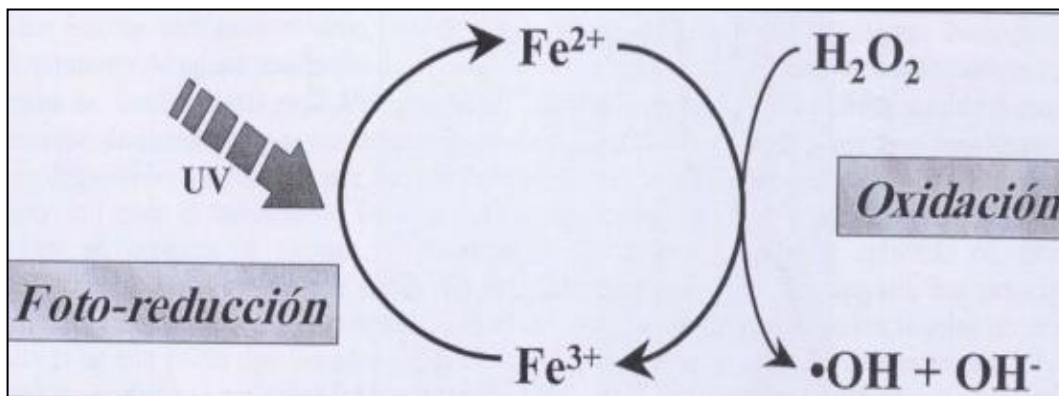


Figura 7. Mecanisme procés Foto-Fenton.

Font: Universitat Carlos III de Madrid

1.6.4. Descomposició de la matèria orgànica

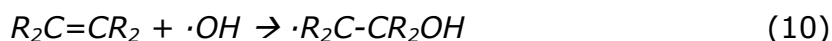
En la reacció 3 s'observa de manera simplificada que els radicals hidroxil ataquen i oxiden la matèria orgànica de forma que la degraden a compostos més senzills, mineralitzats, inorgànics.

Més detalladament, els radicals hidroxil segueixen 4 mecanismes per reaccionar amb la matèria orgànica donant a lloc a radicals orgànics (R·) que seguiran reaccionant fins a la mineralització completa [Aguirre Díaz-Salazar, M., 2010].

1. Abstracció d'un hidrogen dels enllaços C-H, N-H ò O-H.



2. Adició electrofílica.



3. Adició a enllaços C=C.



4. Transferència d'electrons o adició a anells aromàtics.



D'entre aquests mecanismes, l'abstracció de l'hidrogen es considerat com el més habitual [Aguirre Díaz-Salazar, M., 2010]. Els radicals orgànics generats poden seguir oxidant-se mitjançant l'H₂O₂ o l'O₂. Com a resultat es generaran radicals hidroxil o radicals peròxid d'hidrogen respectivament.



Esta sèrie de reaccions dona lloc a la mineralització del contaminant orgànic a CO₂, H₂O i ions inorgànics.

1.7. Paràmetres que influeixen en el procés Foto-Fenton

Les condicions d'operació en les que el procés es porta a terme, així com la composició de l'aigua residual, afecten substancialment a la eficàcia i velocitat de procés d'oxidació. Els principals paràmetres que influeixen són:

- **pH:** la velocitat de la reacció tendeix a ser màxima a un pH proper a 2,8. El valor òptim es troba entre 2,5 i 2,8 [PFC: José Blanco Jurado, 2009], on el Fe(III) es troba en solució majoritàriament com $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$, espècie que presenta un major coeficient d'absorció de la llum. A pH alts, la velocitat disminueix ja que el Fe(III) precipita en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. D'altra banda, a pH baixos ($\text{pH} < 2$), a partir del Fe(II) es produeix la formació de $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ que reacciona molt lentament amb l' H_2O_2 obstaculitzant la generació de radicals $\cdot\text{OH}$ [PFC: José Blanco Jurado, 2009].

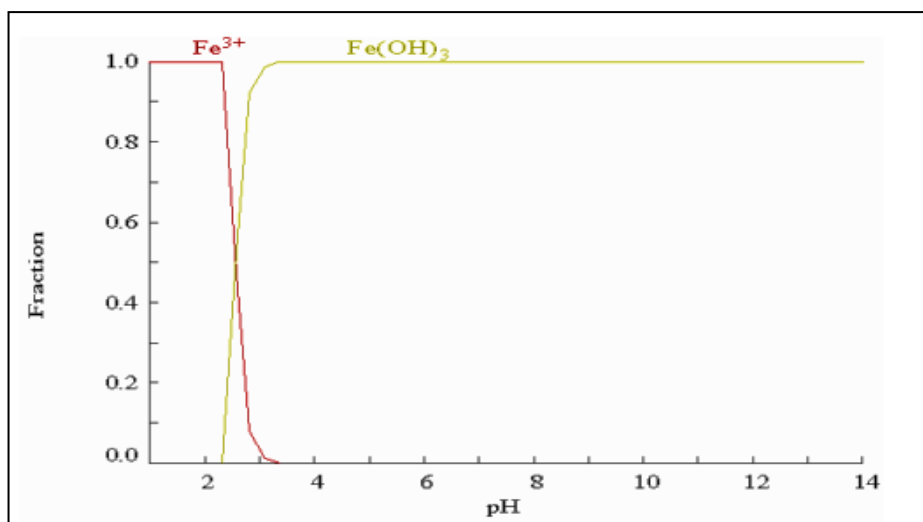


Figura 8. Fracció de les espècies Fe(III) i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en equilibri.

Font: PFC, José Blanco Jurado

- **Relació Fe(II)/ H_2O_2 :** La dosis d' H_2O_2 afecta fonamentalment en l'eficàcia del procés, mentre que la concentració de ferro afecta a la cinètica. Tant la eficàcia com la velocitat de reacció tendeixen a augmentar amb la concentració de reactius. Malgrat això, un excés de ferro dona lloc a una disminució de la eficàcia degut a la activació de reaccions secundàries no desitjades (reac. 9) com la de formació del precipitat $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



D'altra banda, un excés de peròxid d'hidrogen donaria lloc a una degradació d'ell mateix per part dels radicals hidroxil. La qual cosa, es una altra reacció no desitjada (reac. 10).



La relació estequiomètrica $[\text{Fe}(\text{II})]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ ha estat estudiada per diferents autors i es conclou que depèn de les característiques de l'efluent a tractar. Per tant, dependrà del mateix troba la relació que proporcioni les condicions més favorables des del punt de vista tècnic, econòmic i medi ambiental.

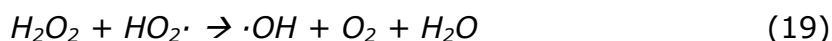
- **Temperatura:** la reacció d'oxidació de Fenton és endotèrmica. La velocitat d'oxidació augmenta amb l'increment de la temperatura [Zhang, et al. 2005]. A pressió atmosfèrica el rang recomanable d'operació és entre 25 i 45°C, ja que si se sobrepassen els 50°C succeeix una descomposició accelerada del peròxid d'hidrogen en oxigen i aigua [Torrades, et al. 2008] i la precipitació del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja que la constant del producte de solubilitat d'aquest disminueix [Pérez, et al. 2001].

Operant a pressions de 3 atmosferes es poden assolir temperatures superiors a 100°C sense risc de descomposició de l' H_2O_2 .

- **Llum:** la velocitat de degradació augmenta amb la irradiació idònia per l'increment de la producció d'oxidants. En les reaccions Foto-Fenton el pic de producció de $\cdot\text{OH}$ i regeneració de Fe^{2+} es dona a longituds d'ona properes a 400nm.

En les reaccions Fenton-like els fotons absorbits fins 550nm produeixen complexos de ferro d'alta valència que ataquen directament la matèria orgànica.

Quan la radiació és menor a 300nm la producció de radicals hidroxil es deu a la fotòlisi del peròxid d'hidrogen (reac. 11-14).



1.8. Indicadors de qualitat de l'aigua

- **Iniciadors de qualitat de caràcter físic**

- Terbolesa: matèria orgànica en suspensió
- Color: generalment provinent de matèria vegetal en descomposició i de les sals de ferro
- Olor: normalment lligat al sabor. No hi ha forma de mesurar-ho.
- Sabor: normalment lligat al olor. No hi ha forma de mesurar-ho.
- Temperatura
- Conductivitat: resistència que oposa l'aigua al pas del corrent elèctric

- **Indicadors de qualitat de caràcter químic**

Tenen dos objectius: en primer lloc esbrinar la composició mineral de l'aigua i la possibilitat del seu ús com a beguda, en la indústria o en l'ús domèstic, i en segon lloc esbrinar indicis de contaminació per continguts de cossos incompatibles amb el seu origen geològic.

- pH
- Duresa: expressada en CaCO_3
- Sals: sulfats, nitrats, sals de clor...

- Matèria inorgànica (cations i anions): de ferro, de coure, d'arsènic, de seleni, de zinc, etc.
- Oxigen dissolt
- Matèria orgànica dissolta: consumeix oxigen. Mesuradors: DBO, DQO i TOC.
- **Indicadors de caràcter microbiològic**
 - Algues: produeixen olor i sabor.
 - Fongs
 - Virus
 - Bacteris
- **Indicadors de caràcter radioactiu**
 - Radiació α
 - Radiació β
 - Elements individuals: radioisòtops como el ^{40}K i el ^{87}Rb .

Com ja s'ha dit, s'estudia la contaminació d'una mostra d'aigua per paracetamol. Per tant, interessa estudiar els indicadors de caràcter químic, concretament els de matèria orgànica dissolta. Resumidament, el que es pretén es degradar el paracetamol amb els POAs, de forma que interessa mesurar la quantitat de matèria orgànica en cada moment per observar la degradació. Així doncs, els indicadors que tenen això en compte són la DBO₅, la DQO i el TOC.

Cal afegir que la presència de contaminants orgànics pot disminuir la capacitat d'intercanvi iònic, pot produir-se un creixement biològic no desitjat al utilitzar-se com a font de nutrients o ser perjudicial en el procés d'utilització de l'aigua. Durant la potabilització de l'aigua els compostos orgànics poden reaccionar amb desinfectants i produir compostos potencialment tòxics i cancerígens [Standard method 5310A 2000]. D'aquí la importància d'eliminar de l'aigua aquesta matèria orgànica.

1.8.1. Demanda Bioquímica d'Oxigen (DBO)

La DBO, com a concepte, representa la quantitat d'oxigen que necessiten els microorganismes per a degradar la matèria orgànica biodegradable existent en una aigua residual. D'aquesta manera, es pot quantificar la matèria orgànica biodegradable.

El procediment d'aquest sistema de mesura de qualitat de l'aigua és el següent. El procés experimental per a conèixer la quantitat d'oxigen consumit pels organismes després d'un temps de 5 dies (DBO₅). Tot i que es poden treure mesures cada període de temps que es consideri, s'ha estandarditzat en un valor de 5 dies. La flora bacteriana responsable de la degradació necessita un temps d'incubació suficient. Així doncs, la mostra recollida es introduïda en un recipient tancat hermèticament, sense llum, a 20°C i com s'ha dit, durant 5 dies (DBO₅) [Garibaldi, P., Càtedra Biotecnologia]. En aquest temps, els microorganismes hauran consumit tot o part del oxigen durant la degradació, de forma que s'haurà alliberat CO₂ que s'extraurà del sistema. Si s'inhibeix la nitrificació, s'observa una disminució de la pressió al sistema, fet que es deurà

exclusivament a la reducció de la pressió parcial del oxigen, que ha estat consumit. Una manera diferent de quantificar-ho sense haver de enregistrar els termes de pressió és mitjançant el mètode Winkler, que es basa en l'adició d'una solució de manganés divalent, seguit d'un àlcali fort.

Per tant, un cop quantificat el descens de la pressió, immediatament es pot conèixer la quantitat d'oxigen que s'ha requerit i en conseqüència, conèixer la quantitat de matèria orgànica biodegradable.

Les unitats d'aquesta mesura són $[\text{mg O}_2/\text{L}]$ o el que és el mateix $[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}]$. Es pot observar en la següent taula, alguns exemples de quina concentració contenen algunes aigües.

Taula 4. DBO₅ per a diferents aigües

Font: Càtedra Biotecnologia, Universitat Tecnològica Nacional (Rosario)

Aigua potable	0,75 a 1,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Aigua poc contaminada	5 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Aigua potable negra municipal ⁴	100 a 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Residus industrials	500 a 10000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Les limitacions i interferències que presenta aquesta mesura són:

- El temps de procés (5 dies).
- Presència de compostos perjudicials per als microorganismes com podrien ser el plom, el mercuri, el coure, detergents, etc.
- La relació entre la matèria orgànica soluble i la matèria orgànica suspesa. Els sòlids sedimentats, els flotants, la presència de ferro en forma oxidada o reduïda, la presència de compostos de sofre i les aigües no ben mesclades. Els elements d'aquesta llista representen factors els quals no es coneix manera de corregir els seus efectes.
- La oxidació de les formes reduïdes del nitrogen com l'amoníac i el nitrogen orgànic duta a terme pels microorganismes suposa una demanda d'oxigen per part del nitrogen. Tot i això, aquesta pot ser eliminada amb l'adició d'inhibidors químics. Si aquesta demanda és inhibida, es parla de DBOC5 mentre que si no ho és, es té la DBO5.
- Dificultat d'aplicació a les aigües residuals industrials.

⁴ Aigua negra municipal: aigua d'abastiment d'una comunitat després d'haver sigut contaminada per diversos usos.

1.8.2. Demanda Química d'Oxigen (DQO)

La DQO, com a concepte, representa la quantitat d'oxigen necessària per a oxidar tota la matèria orgànica y inorgànica oxidable. És, per lo tant, una mesura molt representativa de la contaminació orgànica d'un efluent essent un paràmetre a controlar dintre de les diferents normatives sobre abocaments ja que proporciona una idea molt real del grau de toxicitat d'aquest.

La DBO es diferencia de la DQO en que la primera tan sols té en compte la matèria orgànica biodegradable (per microorganismes), mentre que la segona té en compte aquesta i la resta de matèria no biodegradable. Així doncs, la DQO sempre serà més gran que la DBO, ja que aquesta està inclosa dintre de la primera. Tot i que normalment s'empra més la DBO₅, en molts camps és millor l'ús de la DQO degut a la seva reproductibilitat diària ja que requereix poc temps.

Les unitats d'aquesta mesura són [mg O₂/L] o el que és el mateix [mg·L⁻¹]. Aquesta quantitat d'oxigen consumida no és realment oxigen, sinó que és l'oxigen equivalent al oxidant fort emprat en la degradació. Així doncs, el responsable de la oxidació és un àcid fort i no l'O₂.

Hi ha dos mètodes per portar a terme la DQO. En primer lloc el mètode titramètric i en segon lloc, el colorimètric de dicromat potàssic. Aquest segon, és l'únic acceptat per l'Agència Nord-Americana de Protecció del Medi Ambient per al càlcul de la DQO [HANNA].

Les limitacions i interferències que presenta aquesta mesura són:

- No degrada compostos aromàtics.
- Els compostos alifàtics volàtils de cadena lineal no s'oxiden en quantitat apreciable, en part, perquè estan presents en forma vapor i no entren en contacte amb el líquid oxidant. Aquests compostos s'oxiden més efectivament quan s'afegeix Ag₂SO₄ com a catalitzador. No obstant això, aquest reacciona amb els ions bromur, clorur i iodur formant precipitats que són oxidats parcialment.
- L'amoniac present a la mostra o alliberat per la matèria orgànica nitrogenada, no s'oxida en absència d'una quantitat significativa de ions clor lliures.
- La plata, el crom hexavalent i les sals de mercuri utilitzades a la determinació de DQO creen residus perillosos.
- Totes les interferències visibles que absorbeixin llum deuen estar absents o compensades. Això comprèn material suspès insoluble i/o components colorits.

1.8.3. Carboni Orgànic Total (TOC)

El carboni orgànic total és un paràmetre que s'utilitza per a valorar la qualitat de les aigües d'un determinat lloc. Representa el carboni de les substàncies orgàniques de l'aigua.

Com s'ha dit anteriorment, la mesura de la quantitat de matèria orgànica present a una mostra d'aigua es pot realitzar indirectament mitjançant la DBO o la DQO i les posteriors relacions numèriques. No obstant això, el TOC és una mesura més ràpida, acurada i directa d'obtenir en contingut orgànic, ja que no depèn de

l'estat d'oxidació inicial de la matèria, ni mesura altres enllaços orgànics com el nitrogen o l'hidrogen, ni inorgànics.

Les aplicacions d'aquest procés són:

- Control de qualitat de l'aigua ultra pura.
- Indicador no específic de la qualitat de l'aigua d'entrada i sortida dels processos industrials.
- Paràmetre habitual per a la avaluació de la contaminació de diferents tipus d'aigua, tant superficial com subterrània.
- El clor, l'òxid de clor i l'ozó s'utilitzen per a la desinfecció d'aigües potables. Si el contingut en matèria orgànica d'estes aigües és elevat, es poden formar halometans, perjudicials per a la salut humana. La determinació del TOC en aigües potables permet estimar la formació d'aquests compostos.
- Determinació de matèria orgànica en sòls, llots de depuradora, lixiviats, residus miners, etc.

1.8.4. Relacions i estimacions dels paràmetres

Els tres paràmetres comentats, DBO, DQO i TOC poden ser calculats teòricament per a posteriorment ser comparats amb els obtinguts experimentalment. Partint del càlcul del TOC teòric com sota s'explicarà, es poden aplicar unes relacions per obtenir els altres dos paràmetres.

$$\text{TOC}_{\text{teòric}} = \frac{[\text{substància (mg} \cdot \text{L}^{-1})] \cdot 12 \cdot (\text{n}^{\circ}\text{C})_{\text{substància}}}{\text{PM}_{\text{substància}}}$$

La relació entre $\text{TOC}_{\text{teòric}}$ i $\text{DQO}_{\text{teòrica}}$ és estequiomètrica. Així doncs, es pot calcular directament la $\text{DQO}_{\text{teòrica}}$, o per altra banda, establir una relació entre ambdós paràmetres mitjançant les seves expressions teòriques.

$$\text{DQO}_{\text{teòric}} = \frac{[\text{substància (mg} \cdot \text{L}^{-1})] \cdot 32 \cdot (\text{n}^{\circ}\text{C})_{\text{substància}}}{\text{PM}_{\text{substància}}}$$

$$\frac{\text{DQO}_{\text{teòric}}}{\text{TOC}_{\text{teòric}}} = \frac{32}{12} = 2,667$$

D'altra banda, es pot afegir la relació entre DBO_5 i TOC per a aigües residuals domèstiques. No obstant, la següent relació no serveix per a les industrials.

$$\text{DBO}_5 = 1,87 \cdot \text{TOC} - 17$$

Per últim, la relació entre DQO i DBO_5 dona una idea de la biodegradabilitat de l'aigua estudiada. Com s'ha explicat, l'anàlisi de la demanda química d'oxigen inclou l'anàlisi de la demanda bioquímica d'oxigen. Per tant, la DBO_5 és un percentatge de la DQO propi de la biodegradabilitat de la substància.

$$\text{DBO}_5 = (\%) \cdot \text{DQO}$$

Taula 5. Relació DBO₅/DQO*Font: Revista Politècnica ISSN 1900-2351, año 8, número 15, 2012*

DBO ₅ /DQO	Caràcter
>0,8	Molt biodegradable
0,7-0,8	Biodegradable
0,3-0,7	Poc biodegradable
<0,3	No biodegradable

Es pot veure que per a valors molt elevats en tan per u ($>0,8$), es tracta d'una aigua molt biodegradable, ja que la major part de matèria a oxidar és orgànica i per tant pot ser descomposta per microorganismes (\uparrow DBO₅).

1.9. Estat de l'art

La creixent preocupació per la contaminació cada cop major que reben les diferents fonts d'aigua ha posat en alerta als investigadors. Són nombrosos els qui estudien i apliquen nous tractaments per a evitar arribar a un punt límit amb un bé tan important com és l'aigua. Molts d'aquesta estudis es centren en la eliminació de contaminants emergents com són els fàrmacs, en creixent ús a la societat, i les alternatives emprades en molts casos són els processos d'oxidació avançada.

A continuació es mostren diferents investigacions centrades en la eliminació del paracetamol present a l'aigua mitjançant els processos d'oxidació avançada.

Taula 6. Antecedents de la mineralització del paracetamol mitjançant POAs

Font: pròpia

Tractament	Concentració Paracetamol	Condicions Experimentals	Degradació	Conclusions	Referència
Fotodegradació Heterogènia	2 mM	UVA=365 nm UVC=254 nm Presència o no de TiO ₂ temps=80min	95%	No va haver gaire bé degradació amb radiació UVA de 365 nm. La màxima degradació es produeix amb UVC=254nm i amb presència de TiO ₂ . La velocitat de degradació augmentava amb l'increment de la intensitat de la llum, de la [O ₂] i de la [TiO ₂] fins 0,8 g/L. En canvi la velocitat disminueix molt quan el pH va augmentant a partir de 3,5.	Leonardo Narváez, C., Cohen Rodríguez, J.D.
Foto-Fenton	2,73 ppb	Aigua provinent d'una EDAR Suport catalitzador de zeolita pH=1/ pH=2,7 / pH=7 [Fe ²⁺]=163/268/536 mg·L ⁻¹ [H ₂ O ₂]=690/1381/2763mg·L ⁻¹ UV _{max} =360nm	100%	S'aconsegueix la degradació completa a pH=2,7. En quant a les concentracions, els resultats mostren que les millors en quant a preu-resultat són: [Fe ²⁺]=268mg·L ⁻¹ i [H ₂ O ₂]=1381mg·L ⁻¹ .	Fundación Tekniker
Fotoelectrolítica catalítica	96 mg·L ⁻¹	[H ₂ O ₂]=0,1 M Diferents elèctrodes: - Carbó Vitri Reticulat (CVR) - CVR modificat -Diamant Dopat de Bor (DDB) - DDB modificat	100%	Elèctrodes modificats amb bon resultat: - DDB - CuO/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /CVR Millor el 2n elèctrode per ser més barat Sense generar productes intermediaris	Arredondo Valdez, H.C. (2010)

(Continuació Taula 6)

Tractament	Concentració Paracetamol	Condicions Experimentals	Degradació 60 min	Degradació 300 min	Conclusions	Referència
Fotòlisis	100 mg·L ⁻¹	pH=2,6 pH=5,5 pH=8	1,5%	38%	Condicions òptimes: pH=2,6	Albasi, Claire. (2012)
Fotòlisis/H ₂ O ₂	100 mg·L ⁻¹	pH=2,6 / pH=5,5 H ₂ O ₂ (mL)= 2,15/4,3/6,45	99%	100%	Condicions òptimes: pH=2,6 H ₂ O ₂ (mL)=2,15	
Foto-Fenton	100 mg·L ⁻¹	pH=2,6 H ₂ O ₂ (mL)= 2,15 / 6,45 FeSO ₄ (g)= 0,13 / 0,38	100%	100%	Condicions òptimes: pH=2,6 H ₂ O ₂ (mL)= 2,15 FeSO ₄ (g)= 0,13 Tot i que les altres combinacions també tenen resultats de 100% de degradació, aquesta és la més econòmica.	
Fotocatàlisis	100 mg·L ⁻¹	pH=5,5 TiO ₂ (g)= 0/0,3/0,5/1	31%	65%	Condicions òptimes: pH=5,5 TiO ₂ (g)=0,3	

CAPÍTOL 2:

MÈTODES ANALÍTICS

2.1. Introducció

Un cop iniciada la reacció foto-Fenton que permet la degradació del paracetamol, la concentració d'aquest així com els paràmetres físico-químics del medi canvien. Els següents mètodes analítics permeten observar i enregistrar aquestes variacions produïdes.

- TOC, amb el que es permet determinar la concentració de compostos orgànics i inorgànics en un moment determinat. Aquest mètode permet seguir la disminució de concentració del paracetamol.
- Espectrofotometria UV-visible per determinar la variació de concentració d' H_2O_2 en el procés de degradació. Aquest es basa en la reacció de l' H_2O_2 amb el metavanadat d'amoni en un medi àcid [Nogueira i cols., 2005].
- Determinacions on-line:
 - a) Determinació pH (en aquest cas, recolzada per la determinació paral·lela del mateix amb un pH-metre).
 - b) Determinació de l'oxigen dissolt.
 - c) Determinació de la conductivitat.
 - d) Determinació del potencial redox.

Aquests són els diferents paràmetres controlats amb els mètodes analítics exposats. Cal dir que s'ha hagut de calibrar cada sensor de les determinacions on-line per tal d'obtenir uns valors acords a la realitat. De fet, això no ha estat possible en tots els casos, com és el cas del sensor del pH, fet que ha provocat la utilització paral·lela d'un pH-metre manual.

2.2. Carboni Orgànic Total (TOC)

Com ja s'ha dit el TOC representa el nombre de carbonis de la matèria orgànica present a l'aigua analitzada. Resumidament, per fer-ho l'aparell analitza primer tot el carboni de la mostra i seguidament només el carboni present a la matèria inorgànica. D'aquesta forma, restant el segon valor al primer s'obté el carboni present a la matèria orgànica.

Característiques



- Model: Shimadzu TOC-V_{CSH/CSN}
- Detector: conductivitat tèrmica
- Rang de mesura: $0-25000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ per TC
 $0-3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ per IC
- Límit de detecció: $50 \mu\text{g/L}$ per TC
 $4 \mu\text{g/L}$ per IC
- Temps de mesura: TC $\approx 3\text{min}$ IC $\approx 4\text{min}$

Figura 9. Analitzador TOC (Laboratori EUETIB) Font: pròpia

Funcionament Aparell

El mètode per a determinar el TOC es basa en una oxidació catalítica a 680°C. Aquesta combustió genera aigua que es vaporitza i s'elimina amb una condensació posterior. Un altre producte que es forma és carboni, tan orgànic com inorgànic. Aquest és oxidat a CO₂. Aquest CO₂ es transporta mitjançant un corrent d'aire i es mesura mitjançant un detector d'infrarojos no dispersiu (NDIR). D'aquesta forma es mesura el TC (carboni total).

Seguidament es produeix una nova injecció de mostra per a calcular el carboni inorgànic (IC). L'IC contempla bàsicament diòxid de carboni dissolt, carbonats i bicarbonats. S'obté mitjançant l'acidificació de la mostra amb àcid fosfòric, procés on es forma CO_2 que a la vegada és analitzat pel NDIR.

D'aquesta forma es pot obtenir el TOC restant el TC menys IC ($TOC=TC-IC$).

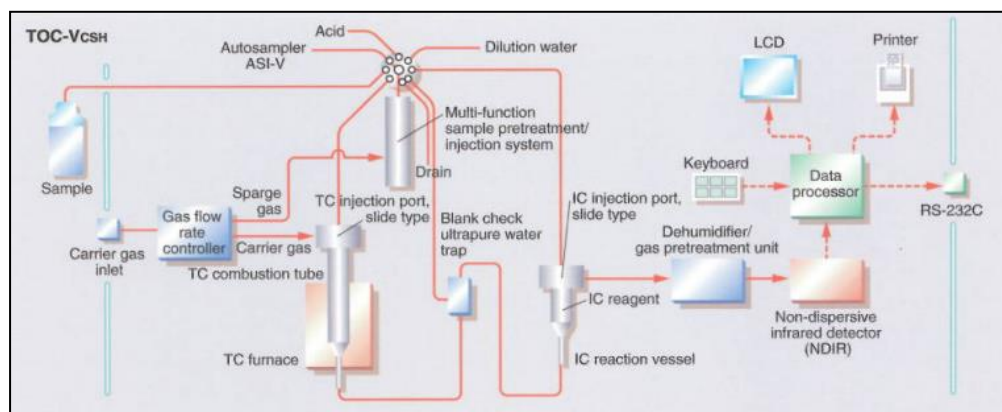


Figura 10. Funcionament del TOC

Font: Institut Català de Recerca de l'Aigua

2.3. Espectrofotòmetre UV-visible

Mitjançant la determinació per espectrofotometria UV-visible és possible conèixer la concentració d'H₂O₂ que hi havia present en cada instant de l'assaig. Així doncs, això permet comprovar com avança la reacció i en quin punt aquesta acaba com a conseqüència d'exhaurir el peròxid d'hidrogen.

Características



- Marca: Perkinelmer
- Model: Lambda 2

Figura 11. Espectrofotòmetre (Laboratori EUETIB) Font: pròpia

Funcionament Aparell

L'espectrofotòmetre utilitza el fonament de la llei Beer-Lambert-Bouguer, la qual tracta d'expressar com la matèria absorbeix la llum. La llei afirma que la quantitat de llum que surt d'una mostra disminueix per tres fenòmens: per la quantitat de matèria que l'absorbeix, per la distància que la llum ha de travessar a través de la mostra i per la probabilitat de que el fotó d'aquesta longitud d'ona particular sigui absorbit per la matèria. Conseqüentment, la intensitat d'un feix incident decau exponencialment a mesura que passa a través de l'absorbent.

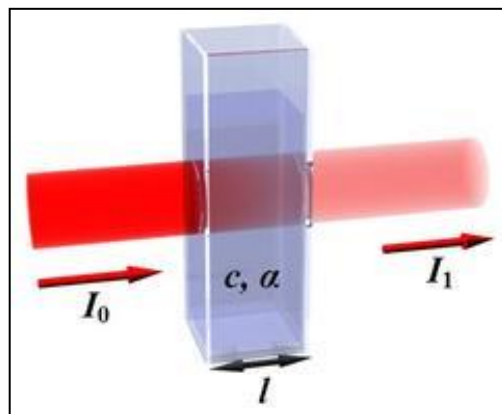


Figura 12. Llei de Beer-Lambert-Bouguer
Font: Universitat Miguel Hernández

L'instrument mesura la intensitat de la llum que passa a través de la mostra (I) i la compara amb la intensitat de la llum que hi prèviament al pas per la mostra (I_0). La relació entre aquestes (I/I_0) s'anomena transmissància i normalment s'expressa amb un percentatge (%T). El paràmetre mesurat, l'absorbància, sorgeix directament d'aquest anterior:

$$\text{Abs} = -\log_{10}(I/I_0)$$

L'aparell està compost per diferents parts com són una font de llum (normalment una bombeta incandescent per a longituds d'ona visibles, o una làmpada d'arc de deuteri en la ultraviolada), un suport per a la cubeta que conté la mostra, una reixeta de difracció o un monocromador per a separar les diferents longituds d'ona i finalment, un detector. El detector sol ser un fotodiode o un sensor d'imatge CCD (Charge Coupled Device). Els primers s'utilitzen amb monocromadors que filtren la llum de manera que una sola longitud d'ona arriba al detector. Per altra banda, els CCD s'utilitzen amb les reixetes de difracció de forma que recullen la llum de diferents longituds d'ona en píxels.

Els espectrofotòmetres poden ser d'un feix de llum o de doble feix de llum. El segon tipus és l'emprat, en el qual el feix de llum es divideix en dos corrents, un que passa per la referència o blanc, i l'altre que passa per la mostra.

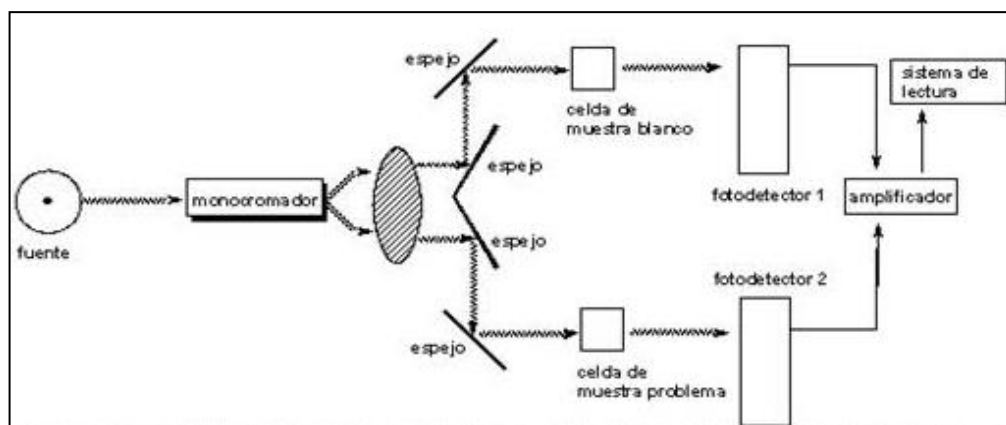


Figura 13. Funcionament espectrofotòmetre de doble feix de llum
Font: Universitat Miguel Hernández

2.4. Determinacions on-line

La planta pilot amb la que es treballa compta amb una sèrie de sensors que enregistren en cada instant els valors de pH, del potencial redox, de la conductivitat, de l'oxigen dissolt, de la temperatura i del cabal d'aigua, mesures que són guardades on-line en una fulla d'Excel, agafat com a base de dades en aquests assajos. Els sensors permeten controlar que els paràmetres estiguin dintre del marge adequat per a que es doni la reacció, fet important principalment en el pH. Malgrat això, els valors obtinguts després dels primers assajos treuen a la llum algunes incongruències, com per exemple un 1500% d'oxigen saturat o un pH elevat al qual no es veuen indicis de precipitació d'òxids de ferro. D'aquesta manera, s'opta per calibrar de nou tots els sensors per a que les dades obtingudes sí siguin reflex de la realitat. Per fer-ho, es segueixen les indicacions dels fabricants. A l'annex es poden veure els líquids emprats en cada calibratge.

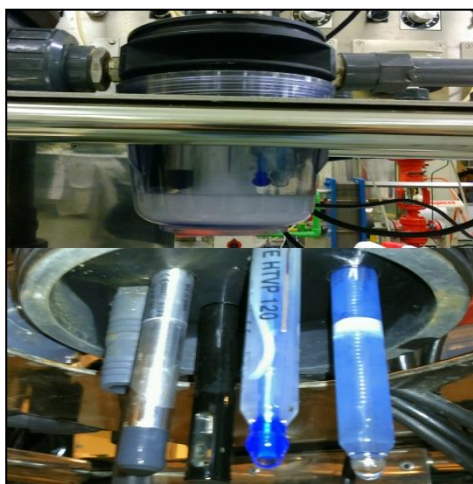


Figura 12. Sensors on-line. Font: pròpia **Figura 13.** Pantalla sensor. Font: pròpia

2.4.1. pH

La determinació del pH i el seu control durant la reacció és el més important dels paràmetres a controlar. Com s'ha explicat, els òxids de ferro comencen a precipitar a pH no molt superiors a 3,5. Per tant, és important regular el pH per sota d'aquest per a no perdre catalitzador en forma de precipitat. De fet, als assajos s'intenta controlar-lo a 2,8 ja que com s'ha explicat, és el punt òptim.

Calibratge sensor: alpha pH 500 (Eutech Instruments)

1. Netejar la sonda minuciosament amb aigua desionitzada. Assecar el líquid superficial que queda.
2. Introduir la sonda a la solució de calibratge. El cap de la sonda ha d'estar completament introduït en el tampó. Agitar suaument per a homogeneïtzar.
3. Des del mode MEAS pH, prémer CAL per entrar en mode de calibratge pH. Es mostra l'indicador CAL. La lectura principal (superior) és la mesurada mentre que la secundària (inferior) indica el pH de la solució tampó estàndard.

4. Prémer les tecles amb els triangles cap a dalt o cap a baix per seleccionar qualsevol dels dos pH dels tampons estàndard: 7,00 (USA) ò 6,86 (NIST⁵).
5. Esperar a que el valor de pH mesurat s'estabilitzi. Prémer ENTER per a confirmar el calibratge. El sensor estaria ara calibrat per al tampó actual.
6. Netejar la sonda amb aigua desionitzada i després col·locar-la en la següent solució tampó (pH=4,01, pH=9,18 o pH=10,01).
7. Repetir passos 5 i 6.
8. Prémer ENTER per a retornar al mode MEAS. El sensor ja està calibrat.

Si el valor de tampó seleccionat no està dins de $\pm 1,0$ del valor de pH mesurat, els valors del elèctrode i del tampó es mostren en intermitent i apareix un missatge d'error.

Malgrat aquest exhaustiu procés, als futurs assajos a l'hora d'ajustar el pH a 2,8, es comprova mitjançant un pH-metre manual que les lectures del sensor siguin correctes. Com que els valors no acaben de coincidir, es calibren 3 pH-metres manuals i es procedeix a la lectura del pH de la dissolució de la planta en un mateix instant. D'aquesta forma s'observa que els pH-metres manuals donen valors iguals i amb una diferència de 0,12 unitats per sota de la lectura del sensor. Per tant, en els següents assajos cal tenir en compte que la lectura del sensor està 0,12 unitats per sobre de la real, i per més seguretat, es comprova manualment que així sigui just abans d'afegir la sal de ferro.

2.4.2. Oxigen dissolt

És la quantitat d'oxigen que està dissolt a l'aigua. És un indicador de com de contaminada està l'aigua o de lo bé que pot donar suport a la vida animal i vegetal. Un nivell més alt d'oxigen dissolt generalment significa aigua de millor qualitat. També la temperatura és un factor a tenir en compte ja que l'aigua freda pot contenir més oxigen dissolt que l'aigua calenta [Govern de Navarra].

En aquest cas, el sensor dona el valor en percentatge de saturació. El sensor que determina aquest paràmetre està introduït directament en la dissolució d'aigua amb els diferents reactius que va recirculant.

D'altra banda, l'obtenció d'aquest paràmetre no respon tan sols al caràcter d'aigua contaminada o no contaminada, sinó que cada cop més s'intenta simular l'activitat del peròxid d'hidrogen afegit a partir de l'evolució en el temps d'assaig de l'oxigen dissolt. Cal dir però, que aquest efecte no serà estudiat en aquest projecte.

Calibratge sensor: Stratos e 2402 Oxy (Knick)

Elecció de la tecla amb la tecla de fletxeta cap a la dreta, valor numèric amb la tecla de fletxeta cap a dalt i continuar amb ENTER.

1. Elegir calibratge (pulsar cal). Per a índex de saturació, introduir el codi de mode 1100.
2. Submergir el sensor al medi de calibratge (aigua). Iniciar amb la tecla ENTER.

⁵ NIST: National Institute of Standards and Technology

3. Introduir la humitat relativa. El valor prefixat per a la humitat relativa en medis aquosos és $rH=100\%$. Si fos al aire, seria aproximadament $rH=50\%$. Per tant, cal introduir 100% .
4. Introduir pressió de calibratge. És la pressió del procés configurada.
5. Control automàtic de deriva. Indicació de la corrent del sensor (referida a 25°C i $1,013$ mbar de pressió normal) i de la temperatura de mesura. El control de deriva pot tardar bastant de temps.
6. Introduir el valor teòric per a l'índex de saturació.
7. Indicació de la nova pendent i punt zero (referits a 25°C i $1,013$ mbar). Acabar calibratge permet ENTER.
8. Introduir de nou el sensor al procés. A la pantalla principal es mostren alternativament l'índex de saturació i "Hold", mentre que ENTER està intermitent. Finalitzar prement ENTER.

El medi de calibratge ha de trobar-se en estat d'equilibri amb l'aire (per a l'aigua regeix un índex de saturació del 100%). L'intercanvi d'oxigen entre l'aire i l'aigua transcorre molt lentament. Així doncs, s'ha de procurar que l'afluència sigui uniforme.

Si es coneix l'índex de saturació del medi de calibratge gràcies a una mesura desenvolupada en paral·lel, és possible introduir-lo manualment.

No obstant això, el sensor no ha resultat ser calibrat, doncs els valors mesurats difereixen molt dels teòrics. Per aquest fet, el sensor que mesura el % de saturació d'oxigen es canvia per un de nou per un tècnic especialitzat.

2.4.3. Conductivitat

És la capacitat que té un cos per a permetre el pas del corrent elèctric. En el cas de l'aigua, aquest paràmetre depèn de la concentració de sals dissoltes en ella. Així doncs, un augment de sals, al dissociar-se, provoca un augment de cations i anions en el si del fluid, de forma que augmenta la conductivitat, ja que són aquestes càrregues les responsables de fer passar el corrent elèctric. El pH juga un paper important en aquest aspecte, ja que com més presents i siguin les sals, més anions OH^- hi haurà en dissolució, i per tant, la conductivitat prendrà un valor més elevat.

D'altra banda, la conductivitat d'una dissolució també és altament dependent de la temperatura, doncs un augment d'aquesta involucra un augment de l'altra. Aquesta variació és expressat en $\%/^{\circ}\text{C}$ i es denomina Coeficient de Temperatura (CT). Generalment, les dissolucions aquoses posseeixen un CT proper al $2\%/^{\circ}\text{C}$.

La mesura d'aquest paràmetre és directa mitjançant una sonda connectada a la dissolució d'aigua recirculant. La unitat de mesura d'aquest paràmetre és el Siemens dividit entre centímetres $[\text{S}/\text{cm}]$.

Taula 7. Conductivitat per a diferents tipus d'aigua
Font: infoAgro

Tipus d'aigua	Conductivitat
Aigua pura	0,055 $\mu\text{S/cm}$
Aigua destil·lada	0,5 $\mu\text{S/cm}$
Aigua de muntanya	1 $\mu\text{S/cm}$
Aigua de mar	52 mS/cm
Aigua ús domèstic	500-800 $\mu\text{S/cm}$
Màxima Aigua ús domèstic	10055 $\mu\text{S/cm}$

Calibratge sensor: alpha CON500 LCD (Eutech Instruments)

Com que la temperatura afecta a la lectura de la conductivitat, cal comprovar si es necessari calibrar aquesta primer. Per aquest motiu cal comprovar si la temperatura mostrada pel sensor és diferent a la mostrada per un termòmetre calibrat submergit en la mateixa solució al mateix instant. Si no fos així, cal modificar la mostrada pel sensor, actualitzant-la per la correcta.

Un cop feta la comprovació inicial, cal calibrar el sensor en un punt.

1. Posar en dos vasos la dissolució patró per al calibratge. Un per al rentat de la cèl·lula i l'altre per a calibrar. Tenir preparada aigua destil·lada per a netejar.
2. Netejar la cèl·lula amb l'aigua destil·lada i després amb la solució patró.
3. Submergir la cèl·lula en l'altre vas de solució patró no utilitzat i agitar suaument per a homogeneïtzar. Esperar fins obtenir una lectura estable de la conductivitat.
4. Prémer el botó CAL. Es mostren dos lectures, la superior i principal mostra la mesura de conductivitat basada en l'anterior calibratge. La secundària (inferior) mostra el valor de conductivitat del patró.
5. Amb els botons que tenen estampats triangles apuntant cap a baix i cap a dalt s'ajusta el valor de la conductivitat a la del patró emprat.
6. Prémer ENTER per a confirmar el valor del calibratge i tornar a la mesura.

Es pot ajustar la lectura de conductivitat fins un $\pm 40\%$ del valor del patró. Si s'avorta el procés, l'equip manté les dades de calibratge prèvies.

2.4.4. Potencial redox

El potencial redox s'expressa en mV i informa sobre la capacitat d'oxidació o reducció. Aquest és positiu quan es produeix una oxidació i negatiu quan es produeix una reducció. El valor s'obté en comparar l'activitat de l'electró respecte un elèctrode de referència que manté constant el seu potencial en el temps i amb valor conegut. D'altra banda, l'activitat dels electrons es mesura amb un elèctrode de treball, sensible a aquesta activitat i que no participi en la reacció. Normalment aquests són de platí, i en defecte d'aquests, de plata o d'or.

La importància de controlar aquest paràmetre rau en l'essència redox del procés, on el contaminant és oxidat (semireacció d'oxidació) gràcies a la reducció del radical hidroxil (semireacció de reducció).

Calibratge sensor: alpha pH 500 (Eutech Instruments)

1. Des de el mode MEAS ORP, prémer la tecla CAL. L'indicador CAL apareix a la part superior de la pantalla. La lectura superior i principal mostra la lectura relativa en mV, i la secundària (inferior) el valor absolut.
(Si mai ha calibrat els mV relatius o si el transmissor s'ha reiniciat, el valor que mostra la lectura principal és el mateix que el valor absolut.)
2. Prémer les tecles que tenen estampades els triangles apuntant cap a baix i cap a dalt per ajustar el valor dels mV relatius desitjats.
3. Prémer ENTER per a confirmar. El transmissor mostrarà ara el desplaçament a les lectures.
4. Prémer ENTER per retornar al mode MEAS.

CAPÍTOL 3:

MÈTODES

EXPERIMENTALS

3.1. Planta pilot

Els assajos s'han portat a terme en una planta pilot (figura 14) que treballa amb un volum màxim de 15 litres. Amb una planta reduïda d'aquest tipus s'intenta aproximar el comportament que es podria donar en una indústria, de forma que el procés esdevingui més similar amb aquestes dimensions que amb un vas de precipitat d'un litre que simuli el reactor industrial.

La planta esta composta per:

- Un reactor on s'introdueix cada reactiu i on es produeix la mescla entre ells degut al moviment que ocasiona l'entrada del líquid procedent de les canonades que formen el circuit.
- Un segon reactor tubular que conte la làmpada de llum ultraviolada.
- Una bomba encarregada d'impulsar l'aigua del segon reactor al primer a través del circuit de canonades.
- 4 sensors on-line: d'oxigen, redox, conductivitat i temperatura i pH.
- Canonades de PVC per conduir el fluid d'un lloc a l'altre.
- Vàlvules per deixar el pas cap al circuit secundari on es troben els sensors i per evacuar el fluid fins al desaigua un cop acaba l'assaig.



Figura 14. Planta Pilot (laboratori EUETIB)

Font: pròpia⁶

Totes les dades referents als paràmetres controlats pels sensors així com obertura i tancament de vàlvules, potència de la bomba i cabals són enregistrats per un PC mitjançant un programa ESCADA, de forma que un cop acaba l'assaig es pot comprovar quines circumstàncies i característiques hi havia en cada instant.

⁶ Les imatges i taules dels capítols 3, 4 i 5 són totes de font pròpia a no ser que s'especifiqui el contrari.

3.1.1. *Material, Reactius i Productes*

A banda del conjunt d'elements que conformen la planta pilot i del ESCADA per enregistrar les dades, també es necessiten diversos estris, reactius i productes.

Material

- 13 matrassos aforat de 10 mL
- 2 matrassos aforat de 50 mL
- 3 matrassos aforat de 100 mL
- 3 matrassos aforat de 5 L
- 3 vasos de precipitats de 250 mL
- 2 vasos de precipitats de 150 mL
- 1 proveta de 10 mL
- 1 proveta de 25 mL
- 12 tubs per a substàncies tòxiques (utilitzats per a les mesures al TOC)
- 2 cubetes vidre (per al espectrofotòmetre, regió visible → 450 nm)
- 1 pesa substàncies
- 1 espàtula
- 2 micropipetes i puntes per a micropipeta: fins 200 µL i fins 1000 µL
- 2 pipetes Pasteur
- 1 cronòmetre
- 1 pera
- 1 balança digital analítica
- 1 placa calefactora amb agitador magnètic
- 1 mosca i imant per a treure-la del envàs on estigui treballant
- 1 embut
- parafilm

Reactius⁷ i Productes

- 30 L aigua desionitzada (15 per l'assaig i 15 per a netejar la planta)
- 15 L aigua de l'aixeta per a una primera neteja de la planta
- Paracetamol (PCT)
- H₂O₂: peròxid d'hidrogen
- Sulfat de ferro (II) heptahidratat
- Metavanadat amònic (a partir de Vanadat + Àcid Sulfúric)
- HCl: Àcid clorhídric (ajustar pH)
- NaOH: Hidròxid de sodi (ajustar pH)
- Solució tampó de clorur de potassi 1M per a mantenir els sensors mentre la planta no estigui en funcionament

⁷ Les fitxes de seguretat es poden trobar als annexos.

3.1.2. Procediment

En primer lloc i no només per a la planta pilot, sinó que també per al TOC i per a l'espectrofotòmetre, cal encendre'ls i preparar-los tal i com mostren els PNT's de cada aparell. Aquests es poden llegir al final del document, als annexos.

D'altra banda, el procés foto-Fenton té 3 paràmetres que marquen el desenllaç de l'assaig. Aquests són:

- **Concentració de contaminant:** els assajos es desenvolupen sempre amb una concentració de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de paracetamol. Tenir sempre la mateixa concentració es deu al fet de poder aplicar variacions a altres paràmetres als assajos i observar si els resultats milloren o empitjoren la degradació d'aquesta quantitat de paracetamol. El fet de que en siguin 40 és per a que el TOC no tingui problemes amb el límit de detecció a banda de poder també seguir amb facilitat els perfils del mateix i també dels productes intermediaris. Tot i que aquesta concentració és major a la que es troben a les aigües residuals, els motius exposats i la possibilitat de poder comparar amb altres estudis la justifiquen.
- **Concentració de reactius Fenton [ferro(II) i H_2O_2]:** cal analitzar les concentracions d'aquests per no afegir algun d'ells en excés i estar així malgastant. Per aquest motiu i per veure l'activitat d'aquests dos per separat s'han realitzat uns assajos previs, blancs i preliminars. En aquests s'analitza si aquests actuen per separat o si per contra, no mineralitza res de PCT quan falta algun d'ells (blancs). Pel que fa als assajos preliminars s'analitza l'impacte d'afegir $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ò $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d' H_2O_2 i $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ò $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sal de ferro (II). D'aquesta forma un cop obtinguts tots els resultats i d'ésser representats gràficament es pot observar quines són les concentracions adequades per després procedir a fer els assajos corresponents al disseny experimental en estrella.

El fet d'escollir entre aquestes dos concentracions rau en diferents motius. Per al ferro, la llei estatal marca un màxim de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentració a l'hora de desaiguar dissolucions. Per tant, s'assaja amb aquesta quantitat i amb $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ per ser menor l'impacte ambiental i per ser l'escollida en la majoria dels estudis publicats. D'altra banda, la concentració de peròxid d'hidrogen respon a la concentració estequiomètrica amb el PCT ($189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) i al doble d'aquesta ($378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Publicacions anteriors comproven que els $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ contenen els millors resultats [Yamal, et. al 2014].

- **pH:** com s'ha explicat anteriorment, els estudis han detectat un òptim de mineralització a un $\text{pH}=2,8$. Per tant, un cop afegits els 15L d'aigua amb el paracetamol i mentre aquests recirculen durant un període de temps, s'afegeix HCl de mica en mica fins arribar a un pH de 2,8 o molt proper vista la dificultat d'aconseguir el valor exacte. No es pot afegir la sal de ferro (II) fins que s'assoleix el pH buscat, ja que com també s'ha mencionat, aquest podria precipitar.

Així doncs, per a cada assaig es tenen fixes els paràmetres de pH i de concentració de PCT, mentre que els reactius Fenton canvien inicialment en cada . Tanmateix, un cop analitzats els resultats d'aquests assajos inicials, es pren una decisió de forma que la concentració de Fe^{2+} i d' H_2O_2 també serà

fixa i l'anàlisi es centrarà en com dosificar el peròxid d'hidrogen per aconseguir una millor degradació.

Cada assaig realitzat amb planta pilot on l'ESACADA enregistra les dades és nombrat segons el següent codi estandarditzat:

*Contaminant_Conc.Contaminant_Conc.Ferro_Conc.Peròxid
d'hidrogen_LlumON/OFF_Data*

Per exemple:

PCT_40_5_378_ON_23042015

És a dir, es portarà a terme el dia 23 d'abril de 2015 un assaig amb 40 mg·L⁻¹ de paracetamol, 5 mg·L⁻¹ de sal de ferro (II), 378 mg·L⁻¹ de peròxid d'hidrogen i amb presència de llum UV.

Seguidament es presenten els passos bàsics a seguir de forma resumida. Doncs per veure-ho detalladament ja hi són els PNT's als annexos.

1. Pesar la quantitat de PCT corresponent als 40 mg·L⁻¹ de PCT, pesar els X mg·L⁻¹ corresponents de Fe²⁺ que s'escaiguin a l'assaig i mesurar els mil·lilitres d'H₂O₂ que es tinguin que afegir.
2. Dissoldre el PCT en un matràs de 5L d'aigua desionitzada amb agitació magnètica i moderada calor.
3. Afegir els 5 L a la planta pilot juntament amb 10 L més d'aigua desionitzada i deixar recircular durant 15 min. (No començar el 3 fins que estigui acabat el 2).
4. Durant els 15 min, afegir de mica en mica HCl fins baixar el pH a 2,8 o molt pròxim.
5. Afegir la sal de ferro (II) al reactor de la planta i deixar recircular durant 15 min. (No començar el 5 fins que no estigui acabat el 3 i complert el 4).
6. Afegir la quantitat mesurada d'H₂O₂ i iniciar el cronòmetre, ja que aquest punt marca l'inici de l'experiment. (No començar el 6 fins que no estigui acabat el 5).
 - 6.1. Si hi ha dosificació:
 - Afegir la quantitat inicial de peròxid d'hidrogen i iniciar el cronòmetre.
 - Mitjançant l'ESACADA, iniciar la dosificació de la resta de peròxid d'hidrogen al temps indicat en cada assaig.
 - Passats 60 min de dosificació des que l'ESACADA la inicia, cal que el peròxid d'hidrogen que resta dintre del tub de la sonda caigui a la dissolució. Per aquest motiu s'ordena a l'ESACADA que succioni 20 ml d'aigua desionitzada amb 1 minut. D'aquesta forma s'assegura que la dissolució rep tots els mg·L⁻¹ de peròxid d'hidrogen i no se'n queda al tub que condueix el líquid des de la proveta la planta.

7. Agafar mostra de l'aigua de la planta:

- 7.1. Per a la mesura de la concentració d'H₂O₂ amb l'espectrofotòmetre, agafar mostra als: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min.*
- 7.2. Per a la mesura del TOC, agafar mostra als: 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min. Tanmateix, també cal preparar una mostra amb només aigua desionitzada de l'assaig i agafar mostra just abans d'afegir la sal de ferro (II) i just abans d'afegir el peròxid d'hidrogen (temps=0).*

8. Analitzar les mostres preses al punt 7 als aparells corresponents. (S'explica als dos següents punts referents al TOC i al espectrofotòmetre [3.2. i 3.3.]).

* Als dos punts següents (3.2. i 3.3.) s'explica detalladament com s'han de prendre aquestes mostres.

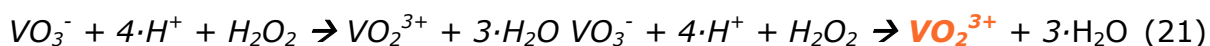
3.2. Determinació concentració H₂O₂

Tal i com s'ha explicat al apartat 2.3., aquest procés es realitza mitjançant l'espectrofotòmetre UV-vis. Aquest aparell permet fer el seguiment de la concentració de peròxid d'hidrogen, el qual es realitza en uns instants determinats i permet observar en quin punt s'ha exhaurit aquest reactiu, per la qual cosa, no es produiran més radicals hidroxil, responsables de la degradació. Tot i ja haver explicat el funcionament de l'aparell, cal parar atenció als principis químics que es donen en aquest procés.

3.2.1. Principis del mètode

El peròxid d'hidrogen es descompon amb radicals hidroxil durant els processos de foto degradació tal i com anteriorment s'ha dit. Per tant, en el transcurs de la reacció foto-Fenton arriba un punt en l'H₂O₂ s'exhaureix. Per aquest motiu és important veure quina tendència segueix per a desaparèixer.

El mètode que es segueix es centra amb la reacció del peròxid d'hidrogen amb el metavanadat en un medi àcid. Aquesta reacció dona a lloc a la formació del catió peroxovanadi (VO₂³⁺) caracteritzat per un color roig-ataronjat que presenta un màxim d'absorbància als 450 nm.



El peròxid d'hidrogen reacciona amb el metavanadat estequiomètricament 1:1. Així doncs, cal afegir el metavanadat en excés per a que tot el peròxid d'hidrogen present a la mostra reaccioni. L'absorbància mostrada per l'espectrofotòmetre serà proporcional a la concentració del catió peroxovanadi, i la concentració d'aquest és igual a la que hi havia de peròxid d'hidrogen. Tanmateix, per relacionar l'absorbància amb la concentració de VO₂³⁺ cal fer una recta de calibratge prèviament.

No obstant la validesa i eficàcia d'aquest mètode, cal dir que el mètode convencional estandarditzat per a aconseguir aquest fi és un altre. Es tracta de valorar el peròxid d'hidrogen amb permanganat. Però en aquest cas no és adequat ja que les mostres també tenen Fe²⁺ dissolt i aquest també reacciona

amb el permanganat de forma que produeix interferència en la determinació del peròxid d'hidrogen.

3.2.2. Mostres: procediment i observació

Es pren una mostra d'aigua de la planta als 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120. Per a cada mostra es segueix el mateix procés:

1. Previ a la presa de la mostra.
 - 1.1. S'introdueix 1,1 ml de metavanadat amònic en un matràs aforat de 10 ml. Per fer-ho, s'introdueixen dos cops 0,55 ml amb la micropipeta que mesura fins 1 ml, la de major volum.
 - 1.2. Preparar el blanc amb 1,1 ml de metavanadat al matràs de 10 ml i enrasar amb aigua desionitzada.
2. Amb la mateixa micropipeta* s'introdueixen 5 ml de la mostra al interior del matràs on hi ha l'1,1 ml de metavanadat.
3. Enrasar amb aigua desionitzada fins els 10 ml.
4. Preparar l'espectrofotòmetre i dur a terme les lectures segons el PNT. Parar compte amb netejar la cubeta sempre i posar-la sempre amb la mateixa direcció, de forma que una paret llisa d'aquesta estigui mirant sempre al mateix costat.

* Cal canviar la punta de la micropipeta en quan canvis de fluid. Per tant, n'hi haurà una per al metavanadat i una per a la mostra.

S'aconsella tenir preparats el blanc i els 12 matrassos amb l'1,1 ml de metavanadat abans de començar l'assaig, i un cop recollides totes les mostres, procedir a les lectures d'absorbància de totes les mostres de forma continua.



Figura 15. Mostres de dos assajos a punt per al espectrofotòmetre.

A la imatge es pot observar una progressiva degradació del color, des d'un roig-ataronjat intens fins gairebé una mostra transparent. Així doncs, seguint allò explicat anteriorment, a les primeres mostres hi ha molta presència del catió peroxovanadi la qual cosa indica que a l'inici de l'assaig hi havia molt peròxid d'hidrogen, el qual ha reaccionat amb el metavanadat a les mostres. Però amb el transcurs del temps la intensitat baixa indicant que cada cop hi ha menys peròxid d'hidrogen dissolt a l'aigua de la planta fins estar gaire bé exhaurit als 120 min. La transparència indica que el metavanadat no ha reaccionat amb res i que per tant la mostra no contenia peròxid d'hidrogen.

La única diferència entre l'assaig corresponent a les mostres superiors i l'assaig corresponent a les mostres inferiors és la concentració de catalitzador. L'experiment de dalt, segons el codi és PCT_40_5_378_ON mentre que el de sota és PCT_40_10_378_ON. Per tant al tenir més catalitzador la reacció transcorre més ràpidament de forma que el peròxid d'hidrogen es transforma amb radicals hidroxil més aviat. Així doncs, en la mostra d'un mateix instant, la quantitat de peròxid d'hidrogen serà inferior que al d'un assaig idèntic però amb menys catalitzador. De fet, això es pot observar molt nítidament a la imatge a la mostra dels 30 min (mostra 7 començant per l'esquerra tenint en compte també el blanc que és el primer). En l'assaig superior que disposa de menys catalitzador el color segueix sent molt intens i per tant, comptava amb molt H_2O_2 , però en canvi, en l'assaig inferior que comptava amb el doble de Fe^{2+} , el color ha perdut molta intensitat, essent ja gaire bé grogós, mostrant que contenia una quantitat més bé baixa d' H_2O_2 .

3.2.3. Recta de calibratge

Prèviament a l'anàlisi de les mostres dels assajos, cal realitzar una recta de calibratge gràcies a la qual es pugui obtenir la concentració de peròxid d'hidrogen d'una mostra a partir de l'absorbància mesurada per l'aparell.

Per a fer-la es preparen un seguit de solucions patró de concentració de peròxid d'hidrogen coneguda, de forma que per a cada absorbància es coneix la concentració que la provocat.

En primer lloc cal comprovar quina és la màxima concentració de peròxid d'hidrogen que pot ser detectada per l'1,1 ml de metavanadat que s'introdueix a cada mostra de 10 ml. Partint de que el metavanadat utilitzat es 0,062 molar, es té que:

$$0,062 \text{ M} \cdot \frac{1,1 \text{ ml metav.}}{10 \text{ ml mostra}} = 6,82 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Tal i com s'ha explicat, la concentració màxima que es pot introduir d' H_2O_2 és igual a la concentració de metavanadat afegit. Així doncs, no es poden posar més de $6,82 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de peròxid d'hidrogen, que en una mostra de 5 ml equivalen a:

$$\begin{aligned} \text{PM}(H_2O_2) &= 34 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ 6,82 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mols}}{\text{L}} \cdot 34 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \cdot \frac{10 \text{ ml dis.}}{5 \text{ ml mostra}} &= 463,76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Aquest càlcul permet certificar que els assajos que es portaran a terme no tindran problemes d'excés de peròxid d'hidrogen, ja que com a màxim es desenvoluparan amb $378 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ara bé, la recta que es vol construir ha de servir per a qualsevol mostra i no només per a aquelles en que s'agafin 5 ml com és el cas dels assajos realitzats. Per aquest motiu cal calcular de nou quina és la concentració màxima que es pot afegir, tenint en compte que ara s'introduiran 8,9 ml de mostra per assolir els 10 ml del matràs, i no només 5 ml com anteriorment.

$$6,82 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mols}}{\text{L}} \cdot 34 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \cdot \frac{10 \text{ ml dis.}}{8,9 \text{ ml mostra}} = 260,54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Un cop esbrinat que l'1,1 ml de metavanadat accepta com a màxim $260,54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de peròxid d'hidrogen en una mostra de 10 ml, es preparen diferents solucions patró per formar la recta.

Les concentracions escollides són de 25, 50, 100, 150 i 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Per preparar les solucions patró cal calcular quina quantitat de peròxid d'hidrogen s'ha d'afegir a l'aigua desionitzada.

$$\text{volum H}_2\text{O}_2 = \frac{[\text{Patró}] \cdot \text{Volum}_{\text{Matràs}}}{\text{Puresa} \cdot 1000 \frac{\text{ml}}{\text{L}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}}$$

Per exemple, la solució patró de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ es prepara en un matràs aforat de 50 ml. Així doncs:

$$\text{volum H}_2\text{O}_2 = \frac{200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 50 \text{ ml}}{0,33 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \cdot 1000 \frac{\text{ml}}{\text{L}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}} = 0,0303 \text{ ml} = 30,3 \mu\text{L}$$

De la mateixa forma es calculen la resta, tenint en compte que si el volum a afegir és excessivament petit, es poden utilitzar matrassos de 100, 150 i 200 ml. Cada un d'ells contindrà el volum de peròxid d'hidrogen calculat i aigua desionitzada fins enrasar. Després d'això, s'afegeixen 8,9 ml de solució patró al matràs de 10 ml que conté l'1,1 ml de metavanadat. D'aquesta solució final es treuen les mostres per a analitzar al espectrofotòmetre. De fet, cal realitzar tres mostres de cada ja que el procediment ha de realitzar-se per triplicat, de forma que s'obtenen 3 absorbàncies d'un mateix patró i es fa la mitjana entre ells. Cal dir que com al matràs afegim 8,9 ml de mostra i 1,1 ml de metavanadat (es dilueix), la concentració canvia lleugerament (les de la taula ja són modificades).

La recta de calibratge obtinguda amb els valors de les absorbàncies presenta un coeficient d'error quadràtic molt bo, $R^2=0,9993$. Per aquest motiu és acceptada per a relacionar les absorbàncies obtingudes en cada assaig en la concentració de la mostra que es vol esbrinar.

Taula 8. Absorbàncies obtingudes per als diferents patrons.

Concentració	Mostra 1	Mostra 2	Mostra 3	Mitja
0	0	0	0	0
22,25	0,205	0,208	0,207	0,207
44,5	0,401	0,413	0,406	0,407
89	0,743	0,758	0,744	0,748
133,5	1,192	1,195	1,12	1,169
178	1,543	1,545	1,539	1,542

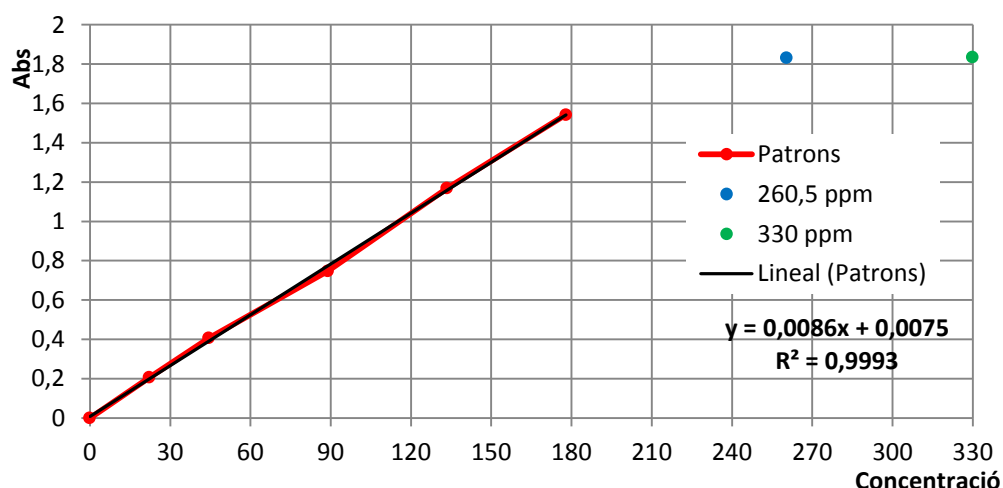


Figura 16. Recta de calibratge Concentració-Absorbància.

La figura 16 mostra l'equació de la recta, a la qual cal substituir la (y) per la absorbància i aïllar la (x), de forma que s'obté la concentració de peròxid d'hidrogen.

$$y = 0,0086 \cdot x + 0,0075 \leftrightarrow \text{Abs} = 0,0086 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + 0,0075$$

D'altra banda, cal dir que a concentracions molt properes al límit (260,5 mg·L⁻¹) l'absorbància perd el caràcter lineal ja que petites variacions en l'addició del peròxid d'hidrogen o del metavanadat afecten en abundància els valors mesurats degut a que es pot tenir un excés d'algun dels dos de forma involuntària. De fet, això s'observa amb el punt blau que representa la concentració límit de 260,5 mg·L⁻¹. Aquest s'allunya una mica de la trajectòria, però l'efecte queda palès amb el punt verd, on amb una concentració molt major, l'absorbància no ha augmentat, doncs hi ha peròxid d'hidrogen amb accés que ja no ha pogut reaccionar amb l'1,1 ml de metavanadat. Així doncs, és important verificar que els assajos entren dintre del límit permès, sinó caldria diluir la mostra o afegir més metavanadat.

3.3. Determinació Carboni Orgànic Total (TOC)

Tal i com s'ha explicat al apartat 2.2., aquest procés es realitza amb l'aparell anomenat TOC, mecanisme del qual ja ha estat especificat. Tot i això, cal tenir en compte altres principis que envolten el procés i no a l'aparell en si, parant molta cura amb el procés d'obtenció de dades.

Pel que fa al procediment, cal seguir amb cura el PNT. En aquest cas, no hi ha una preparació més enllà d'aquest com en l'anterior, la detecció de la concentració d' H_2O_2 .

3.3.1. Principis del mètode

Com s'ha explicat, el TOC mesura la quantitat de carboni orgànic present a una mostra. Durant el procés els radicals hidroxil degraden l'única substància orgànica que troben, el paracetamol, de manera que amb el transcurs dels minuts els valors de TOC haurien d'anar disminuint degut a aquesta degradació. Tanmateix, per a que això passi correctament són necessàries dos circumstàncies:

- L'aigua emprada durant l'assaig ha de ser sempre destil·lada. Doncs l'essència del procés rau en l'activitat oxidant dels radicals hidroxil. Com que són altament reactius podria donar-se el cas que reaccionessin amb altres ions presents a l'aigua. Així doncs, s'ha d'evitar utilitzar aigua de l'aixeta que presenta altes concentracions de ions que poden interferir en la degradació dels $\text{OH}\cdot$ cap a les molècules de paracetamol. Així doncs és important no només utilitzar l'aigua desionitzada, sinó que també controlar que les resines emprades en el procés de destil·lació funcionin correctament, de forma que quan es detecti que s'han desgastat en excés i no desenvolupen bé la seua tasca siguin reposades per unes de noves. Per detectar-ho és suficient amb mesurar la conductivitat de l'aigua de forma que quan es detectin valors al voltant de 20 μS siguin canviades les resines.
- D'entrada cal pensar que el TOC tarda 20 minuts en realitzar la determinació del carboni orgànic total d'una mostra. D'altra banda, es pren mostra de la planta pilot com a màxim, cada 15 minuts. Així doncs hi ha un interval de temps en el que la mostra no és ni a la planta ni al TOC. Durant aquest temps els radicals hidroxils de la mostra segueixen degradant el paracetamol que encara és present en aquesta (reacció Fenton, sense llum), de manera que quan aquesta sigui analitzada al TOC, la mostra no serà representativa del temps en que havia estat agafada. Per evitar aquest fenomen, un cop s'obté la mostra ha de ser posada en un recipient amb gel fins el moment de ser analitzada. Això es deu a que la reacció de Fenton depèn molt de la temperatura de forma que si es disminueix molt aquesta, s'alenteix molt la reacció entre el PCT i els $\text{OH}\cdot$ fins que tendeix a aturar-se. Per tant, ara sí la mostra serà representativa ja que després de ser agafada ja no s'ha continuat donant a lloc la degradació.

3.4. Resum-Justificació paràmetres

Durant els apartats anteriors s'han anat explicant les condicions de treball dels assajos. Moltes d'aquestes cal recordar-les per a no realitzar assajos a l'atzar sense obtenir uns resultats que tinguin tots una mateixa base de treball, i per assegurar no només l'adequació dels resultats, sinó també el correcte funcionament dels aparells.

A la següent taula s'agrupen tots els paràmetres que s'han anat publicant i que cal tenir en compte durant als assajos, així com les diverses condicions necessàries.

Taula 9. Resum paràmetres a controlar i condicions dels assajos

Paràmetre o Condició	Valor	Justificació o Comentaris
Temps assaig	2 h	Més temps seria un procés massa lent
Volum H ₂ O assaig	15 L	Màxim admès per la planta
Volum H ₂ O ₂	189 mg·L ⁻¹ 378 mg·L ⁻¹	Relació estequiomètrica amb el PCT Doble de la concentració estequiomètrica. Estudis preliminars amb diferents concentracions corroboren que és la millor. [Yamal, et. al 2014]
Massa sal de ferro (II)	10mg·L ⁻¹ 5mg·L ⁻¹	Màxim permès per la llei estatal Estandarditzat després d'alguns estudis
Massa PCT	40mg·L ⁻¹	Suficient per a ser detectada correctament pel TOC, permet seguir el perfil del contaminant i dels intermediaris i per poder ser comparat amb altres projectes
Volum metavanadat (matrassos 10 ml)	1,1 ml 0,062M	Admet una concentració màxima de 260,5 mg·L ⁻¹ amb 8,9 ml de mostra. Admet una concentració màxima de 463 mg·L ⁻¹ amb 5 ml de mostra. Suficient per als 378 mg·L ⁻¹ màxims als assajos.
Volum mostra Espectrofotòmetre	5 ml	A afegir al matràs de 10 ml amb l'1,1 ml de metav. i enrasar amb H ₂ O desionit. (S'està diluint, tenir en compte quan es calcula la posterior concentració.)
Volum mostra TOC	13 ml	El TOC empra al voltant de 12 ml per a les 3 mesures del TC i del IC

Gel on guardar mostres TOC	----	Alentir la reacció de degradació a la mostra
Solució Tampó KCl 1 M	400-500 ml	Conservar els sensors mentre la planta pilot no funciona
Solució HCl 0,1 M	≈ 2 ml	Baixar el pH fins 2,8 en cada assaig. (Difícilment serà 2,8. Però sí al voltant.)
pH	2,8	pH òptim procés [PFC: José Blanco Jurado, 2009]
Longitud ona espectrofotòmetre	450 nm	Màxim d'absorbància en aquest punt [PNT determinació concentració peròxid d'hidrogen]
Intensitat llum làmpada planta pilot	390 nm	La reacció de Fenton es accelerada a longituds d'ona superiors a 300 nm. Diferents estudis detallen l'ús d'una longitud d'ona entre 390-410 nm.
Cabals	15 l/min	Circuit principal bomba
	1 l/min	Circuit secundari que transporta mostra cap als sensors
% Saturació O ₂ dissolt	80-100%	Si sobrepassa 200% significa que hi ha problemes amb el sensor
Temperatura	20-25 °C	Condicions de temperatura ambientals, sense escalfar l'aigua amb el bany.
Potència bomba	50%	Mentre s'afegeixen els litres d'H ₂ O
	85%	Un cop ja està dintre tot el volum
Temps prendre mostra TOC	Mostres: H ₂ O destil·lada, PCT i (PCT+Fe ²⁺ →temps=0) Temps: 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min	
Temps prendre mostra espectrofotòmetre	Blanc i Temps: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min.	

3.5. Disseny Experimental

El disseny dels assajos està compost de dos etapes. Una primera amb blancs (on falta algun dels reactius de Fenton) que permet determinar si l'absència d'algun d'ells no afecta greument al comportament habitual del procés, i uns assajos preliminars, amb tots els reactius, però amb diferents concentracions d'aquests. Aquest fer permet determinar amb quines quantitats és millor treballar. Per l'altra banda, la segona etapa és un disseny experimental anomenat 2^2 en estrella. Aquest no es pot començar fins haver fer tots els assajos de la primera etapa per duplicat i haver pres una decisió sobre les millors concentracions amb les que treballar.

És evident la importància que hi ha en dissenyar l'experimentació de forma que es proporcioni la informació buscada amb el menor nombre d'experiments possibles. Un dels dissenys és el factorial complet 2^k que permet analitzar com influeixen k factors en un procés i veure com interaccionen entre ells. En aquest cas es tenen dos factors relacionats amb la dosificació ($k=2$), com són el percentatge d'inici de peròxid d'hidrogen, i el temps d'inici de la dosificació. D'aquesta manera s'analitza com un canvi en aquests dos factors afecta a la velocitat de degradació del paracetamol. Quan $k=2$ rep el nom de disseny 2^2 .

3.5.1. Blancs i Preliminars

Els assajos són descrits segons el codi estandarditzat que s'ha explicat anteriorment.

Taula 10. Assajos blancs i preliminars

Blancs	Preliminars
PCT_40_0_0_ON	PCT_40_10_378_OFF
PCT_40_10_0_OFF	PCT_40_5_378_ON
PCT_40_10_0_ON	PCT_40_10_378_ON
PCT_40_0_378_OFF	PCT_40_5_189_ON
PCT_40_0_378_ON	PCT_40_10_189_ON

Com s'ha dit, cal fer els assajos per duplicat per observar que els resultats obtinguts són els mateixos. Un cop realitzats, cal decidir la concentració de sal de ferro (II) i de peròxid d'hidrogen.

3.5.2. Dosificació i Disseny 2^2 en Estrella

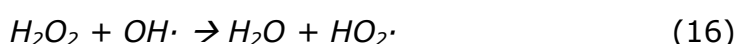
La tecnologia de degradació foto-Fenton és un sistema multifactorial, per aquesta raó, la caracterització del sistema requereix que es tinguin en compte no només els efectes d'un sol factor, sinó també efectes creuats [Pérez Moya, et. al 2001].

Tractant-se doncs d'un sistema multifactorial, en aquests assajos en mantenen constants tots els paràmetres per a centrar-se en un sol factor, com és la dosificació d'un dels reactius, el peròxid d'hidrogen.

La dosificació es pot desenvolupar segons dos procediments:

- Batches: aquest procés comprendria l'addició del peròxid d'hidrogen en lots d'un volum concret cada cert interval de temps.
- Continu: procés al qual s'afegeix el peròxid d'hidrogen en cada instant de temps de forma constant, des d'un temps d'inici, fins un temps final.

Anteriorment s'ha comentat que l'augment de concentració de sal de ferro (II) i peròxid d'hidrogen comporten beneficis a nivell de velocitat de reacció i d'eficàcia. Tot i això, cal parar compte, ja que un excés de concentració d'aquests pot resultar desfavorable. Doncs l'excés afavoreix un seguit de reaccions improductives que provoquen la precipitació del ferro en forma d'hidròxid de ferro i la degradació del peròxid d'hidrogen.



Per tant, si s'afegeix una quantitat considerable de peròxid d'hidrogen com són els $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, es pot induir la producció d'aquestes reaccions paràsites. De fet, la dosificació ha de servir per comprovar aquest fet, de forma que si els assajos amb dosificació aconseguen mineralitzar més PCT, es corroborarà que als assajos preliminars s'havia afegit un excés de peròxid d'hidrogen que havia resultat improductiu.

Amb aquest propòsit es planteja un dosificació que mescla els dos tipus explicats anteriorment. S'inicia amb un "batch", que és el %inicial de peròxid d'hidrogen afegit al temps 0 min. Després d'aquest, en un temps que s'anomena t_{inici} es comença a afegir la resta de peròxid d'hidrogen de forma continua durant 60 min, fins arribar als $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Tot i que hauria d'acabar d'aquesta manera, ja s'ha explicat al procediment que part d'aquests $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ queden retinguts a la sonda. Aquests són afegits amb un breu període de temps just finalitzen els 60 min. Es podria dir que al minut 60 es compta amb un altre petit "batch" que conté el peròxid d'hidrogen residual de la sonda.

D'aquesta manera es desenvolupa el disseny experimental 2^2 en estrella. Com s'ha dit i com indica l'exponent, hi ha dos factors o variables: el %inicial de peròxid d'hidrogen, i el t_{inici} de la dosificació.

Taula 11. Valors de les variables o factors del disseny experimental

variables	mínim	màxim	centre
%inicial H ₂ O ₂	10	30	20
t_{inici} (min)	0	20	10

La diferència entre el disseny 2^2 i el 2^2 en estrella rau en el fet que el segon disseny es capaç de detectar amb major fiabilitat estadística un punt òptim molt proper al límit de detecció del 2^2 , que ve a ser una àrea quadrada. És a dir, si el punt òptim en el qual la dosificació expressa els millor resultats es troba al límit o molt proper al límit però fora de la regió estudiada, el model amb estrella es capaç de detectar-lo. Observar la següent representació (figura 17) per entendre-ho visualment.

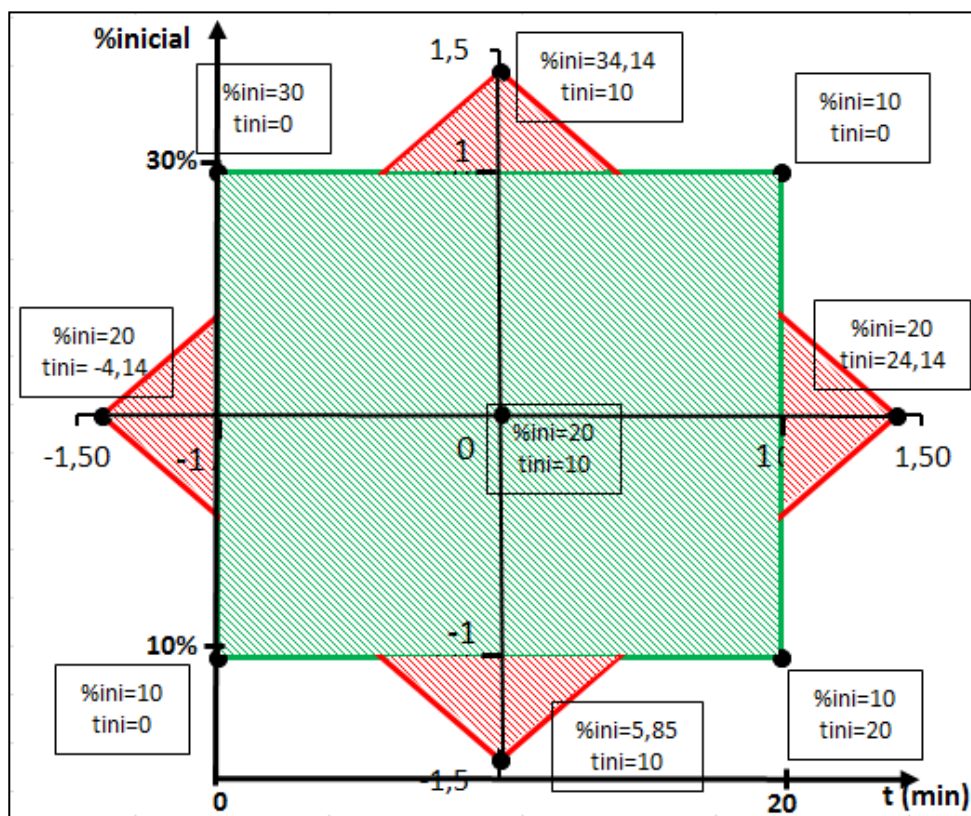


Figura 17. Regió estudiada pel disseny 2^2 en estrella

L'àrea verda correspon al disseny 2^2 mentre que al 2^2 en estrella s'afegeix també la zona vermella. Com s'ha dit, aquest segon disseny estudia una àrea major. Així doncs, si el punt òptim es troba en la zona vermella o al límit de la zona verda, és el disseny en estrella el que assegura trobar-lo. Els diferents punts apareixen segons la codificació de cada un d'ells, però també segons el valor que pren cada variable. La següent taula mostra de forma ordenada aquest punts que caracteritzen cada assaig.

En aquests assajos sempre es tenen la mateixa concentració de reactius de Fenton, per tant sempre tindran el mateix codi estandarditzat un cop es prengui la decisió posterior als preliminars:

PCT_40_(5 ò 10)_(189 ò 378)_ON

La diferència entre els assajos d'aquesta etapa està en com i quan s'afegeix el peròxid d'hidrogen. Aquest estarà dosificat i hi haurà variacions en quant al volum afegit inicialment i al instant en que es començarà a dosificar la resta. En tots ells l'interval de temps que durarà la dosificació és de 60 minuts, començant a comptar quan es comença a afegir la resta de volum no inicial.

Taula 12. Assajos disseny 2^2 en estrella

Assaig	Valors Codificats		Variables	
	%ini	tini	%ini	tini
A	-1	-1	10	0,00
B	1	-1	30	0,00
C	-1	1	10	20,00
D	1	1	30	20,00
E	0	0	20	10,00
F	0	0	20	10,00
G	0	0	20	10,00
H	-1,414	0	5,85	10,00
I	1,414	0	34,14	10,00
J	0	-1,414	20	-4,14*
K	0	1,414	20	24,14

Els assajos E, F i G corresponen als assajos centrals, repetits 3 cops degut al seu valor estadístic.

*El model matemàtic que calcula els valors de temps d'inici i volum inicial (variables del model 2^2 en estrella) expressa aquest valor que manca de sentit lògic. Per tant, es rebutja aquest valor i s'agafa el més pròxim, en aquest cas temps d'inici zero.

CAPÍTOL 4: RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1. Estudi de la llum UV rebuda pel sensor

En un dels assajos amb dosificació, durant l'assaig crida l'atenció el fet que les mostres per analitzar el peròxid d'hidrogen dels primers minuts gaire bé no perden intensitat en el seu color. Així doncs, es pensa que el peròxid d'hidrogen afegit no ha d'estar degradant-se i es comprova si la intensitat de la llum UV, principal responsable, és la correcta

En primera instància es creu que aquesta segueix el procés correcte, però s'opta per comparar els valors que l'ESCADA recull. Els resultats obtinguts són els següents.

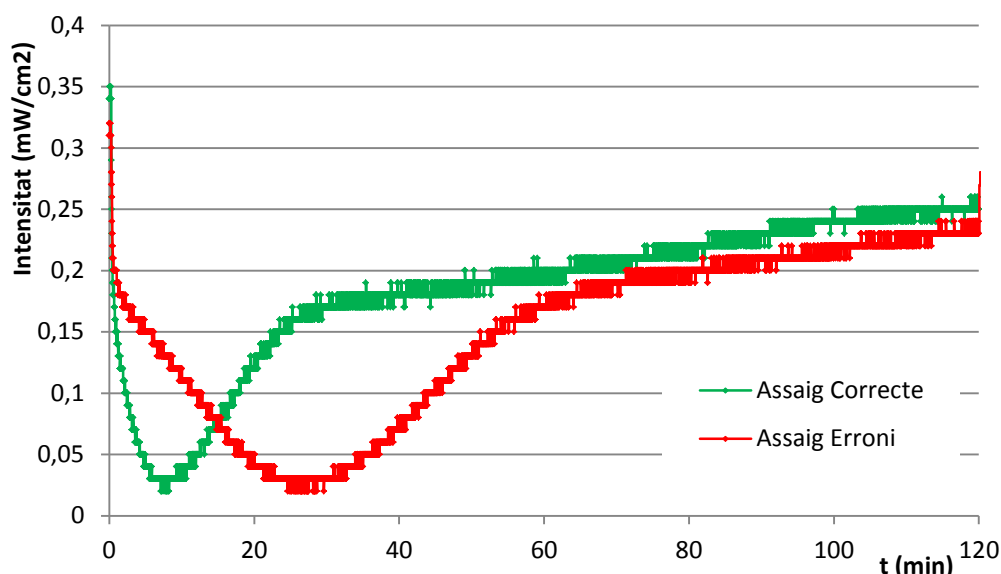


Figura 18. Intensitat de la llum rebuda al sensor durant el temps d'assaig

S'observa com tots dos assajos presenten una tendència diferent. L'assaig representat en verd mostra més intensitat rebuda pel sensor durant un gran interval de temps. Per comprovar quin és el correcte es recorre a comparar les tendències amb la resta d'assajos i a observar els valors de TOC i H_2O_2 d'aquests 2 assajos.

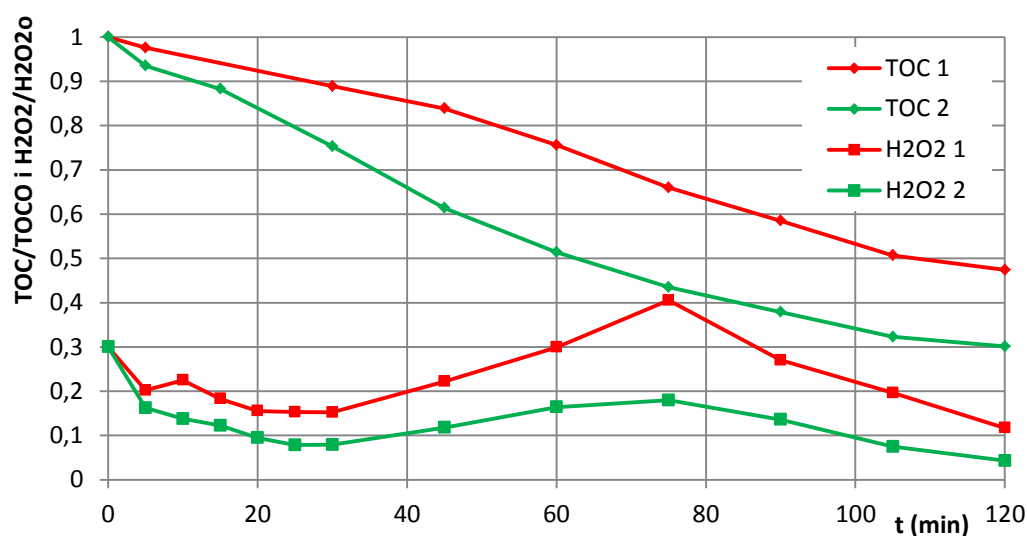


Figura 19. TOC i peròxid d'hidrogen dels 3 assajos problema

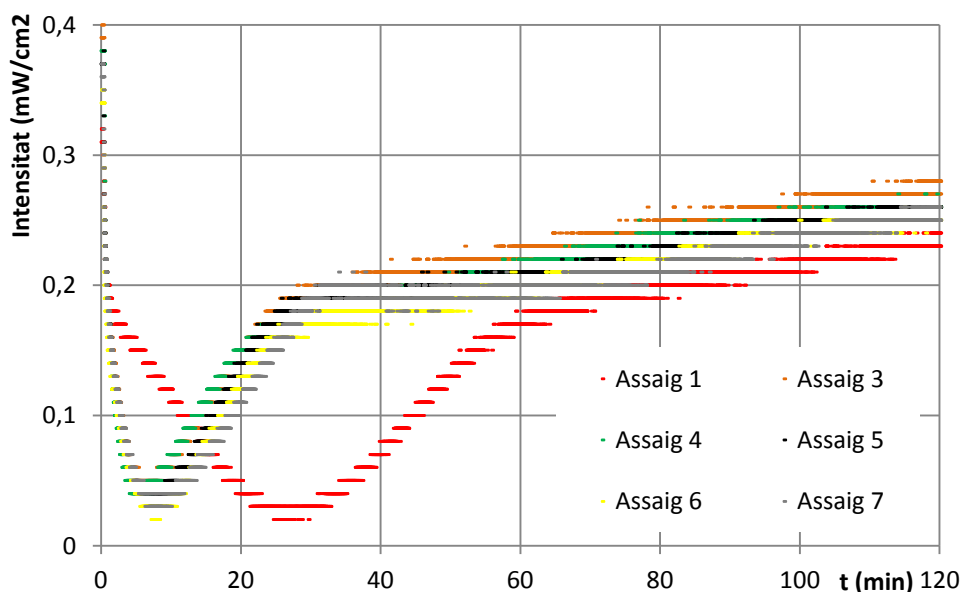


Figura 20. Tendència de la intensitat de la llum rebuda

La figura 20 mostra els dos assajos problema juntament amb 4 assajos més escollits al atzar (representar 32 assajos quedaria molt atapeït). Es comprova que l'assaig que anteriorment tenia un comportament estrany (vermell) és l'únic que segueix aquesta tendència (vermell). La resta segueixen tots una mateix comportament, molt acurada sobretot inicialment. Aquest fet serveix per contrastar que l'assaig que difereix del grup és erroni, possiblement degut a un error tècnic o humà que cal estudiar amb múltiples repeticions, amb intensitats varies de la làmpada, etc. Cal estudiar si ha estat un fet aïllat o es pot repetir.

Un cop esbrinat que l'assaig representat amb verd és el correcte (com diu la figura 18), es poden extreure diferents conclusions:

- El fet de no degradar adequadament el peròxid d'hidrogen (figura 19, H_2O_2 vermell) incideix directament a degradar més lentament la matèria orgànica (figura 19, TOC vermell). La representació del TOC mostra com és degrada fins gaire bé un 20% més l'assaig correcte, representat en verd.
- Les figures 20 i 21 mostren que al afegir el peròxid d'hidrogen es produeix un producte intermediari d'un color més intens capaç d'absorbir més llum. Per tant, al sensor, que rep la llum després de que aquesta passi a través de la mostra, li arriba menys intensitat. Aquest és el pic mínim que apareix al voltant del minut 10. Un cop el peròxid d'hidrogen va desapareixent també ho fa l'intermediari, de forma que la llum que abans era absorbida, ara ja no ho és i sí que arriba al sensor. És a dir, a mesura que desapareix l'intermediari, el sensor capta més intensitat tal i com mostra la gràfica. Per algun motiu a estudiar en futurs projectes, això ha succeït de forma molt lenta durant l'assaig erroni, de forma que com el peròxid d'hidrogen ha tardat a desaparèixer (figura 19, H_2O_2 vermell), continuava present l'intermediari de color intens que reté la llum.

- Del punt anterior es recull que el problema no estava amb la intensitat de la llum, sinó amb el per que de la lentitud en degradar el peròxid d'hidrogen. No obstant això, no es pot donar una conclusió més concreta amb tan sols aquests dos repeticions.

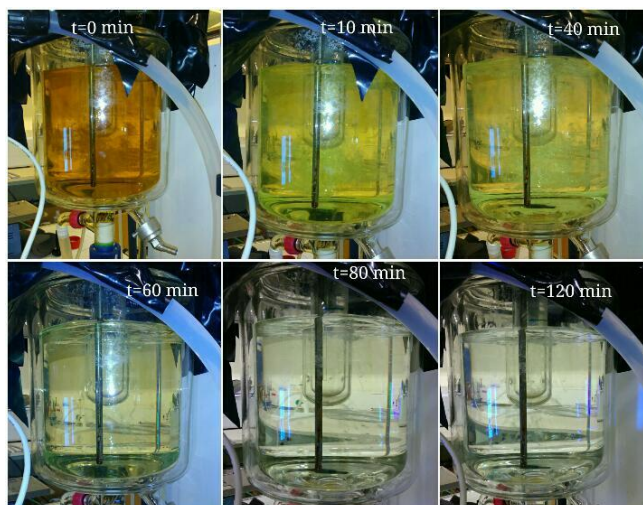


Figura 21. Color de la dissolució en diversos instants de l'assaig

Com es pot veure, al inici la mostra pren un color molt intens responsable del descens en la intensitat de la llum captada pel sensor. Durant l'assaig erroni, aquest color deu haver persistit durant més estona.

Cal mencionar que la làmpada proporcionava en tots els casos la intensitat correcta, ja que a l'inici de l'assaig, quan encara no hi ha ni el ferro ni el peròxid i l'aigua és clara i transparent, els valors captats pel sensor són els mateixos.

És important recalcar que el sensor està col·locat darrere del reactor i tan sols recull la intensitat de la llum que la mostra deixa passar.

4.2. Assajos Blancs i Preliminars

Els resultats del TOC i de les absorbàncies de tots els assajos, així com les relacions TOC/TOCo i H_2O_2/H_2O_{20} i els gràfics individuals es troben tabulats i representats al annex.

Com s'ha dit, la primera etapa experimental consisteix en la realització d'uns primers assajos on falta algun dels reactius de Fenton (blancs) i altres on hi són tots, però amb diferents concentracions (preliminars). El motiu, per una part, és observar que succeeix quan falta algun d'ells i per l'altra, prendre decisions respecte a la concentració més adequada per als reactius de Fenton.

Els assajos corresponents a aquest apartat són descrits al punt 3.5.1. *Blancs i Preliminars* i es poden veure a la Taula 10. Un cop realitzats i obtinguts els valors del TOC i de la concentració de peròxid d'hidrogen, es representen tots conjuntament.

Els dos assajos més interessants respecte els resultats obtinguts han estat repetits. Per aquest motiu s'expressa cada punt amb barres-intervals que engloben tots els resultats de les diferents repeticions.

En primer lloc es troben els resultats de la degradació del PCT representats segons el carboni orgànic total trobat en cada mostra.

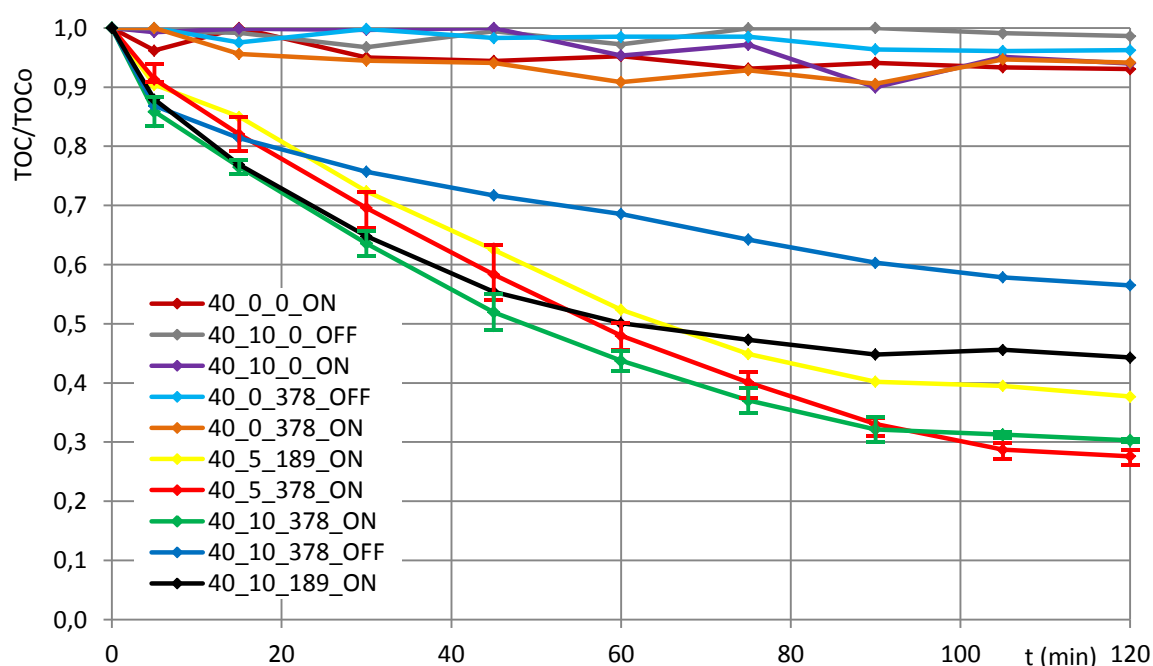


Figura 22. TOC/TOCo dels blancs i preliminaris

La gràfica mostra dos zones clarament delimitades. A la zona superior s'hi troben representats els blancs, és a dir, els assajos on hi falta sulfat de ferro (II) o peròxid d'hidrogen. Observant-ho, és pot dir que quan falta algun reactiu de Fenton no hi ha degradació del paracetamol. Cal especificar, que els resultats mai podrien superar l'1, ja que més matèria orgànica que al inici no s'hi pot trobar. Tot i això, errors en la homogeneïtzació de la mostra i de detecció de l'aparell, així com el mal estat de l'aigua generen aquesta petita variació en els blancs.

Per l'altra banda hi ha els preliminars, on ja hi ha tots els reactius i on s'aprecia la tendència a reduir la matèria orgànica. Cada un d'ells té quelcom especial i que cal valorar.

- Tan sols hi ha un amb la llum apagada, l'assaig amb blau marí. En aquest, la reacció que succeeix és la Fenton-like que com s'ha dit anteriorment, es desenvolupa a una velocitat més lenta. De fet, la imatge així ho mostra ja que el pendent de la recta és menys pronunciat, demostrant que es degrada menys concentració de PCT per unitat de temps. A més a més, observant la següent gràfica (figura 23) es desprèn que un cop acaba l'assaig, encara queda molt peròxid d'hidrogen a la mostra per a convertir-se amb $\text{OH}\cdot$. És un fet més que demostra la lentitud de la reacció de Fenton-like.
- Seguidament apareixen els assajos la quantitat de peròxid d'hidrogen dels quals és $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (representats amb negre i groc). Aquests, tot i que comencen amb una tendència pronunciada, acaben degradant fins un 10% menys que els assajos on hi ha més H_2O_2 .
- Per últim, els assajos que compten amb $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de peròxid d'hidrogen i diferent concentració de catalitzador. Són els que aconseguixen, amb un resultat gaire bé igual, una millor degradació del PCT.
- Cal matisar la diferència d'afegir 5 o $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalitzador (Fe^{2+}). S'observa que quan hi ha més catalitzador, la degradació al inici és més pronunciada fins que s'acaba estancant degut al exhauriment del peròxid d'hidrogen. No obstant això, amb el transcurs del temps els assajos amb $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ acaben per obtenir millor resultats ja que mantenen un ritme de degradació més constant. A més, encara que al inici les repeticions fluctuen una mica, al finalitzar els 120 minuts s'observa com la diferència entre repeticions és mínima.

En segon lloc apareixen els resultats referents a la concentració de peròxid d'hidrogen a la mostra en cada instant.

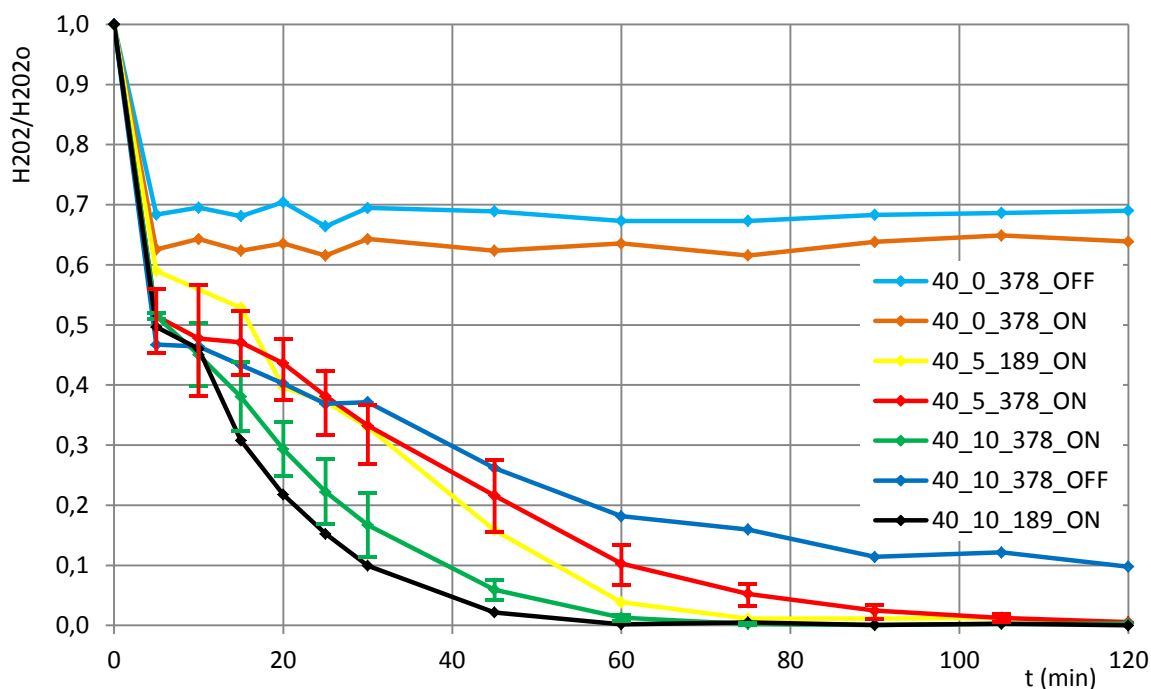


Figura 23. H_2O_2/H_2O_{2o} dels blanc i preliminars

Aquesta també mostra dos zones molt diferenciades.

- S'observa que sense catalitzador tan sols hi ha una petita degradació del peròxid d'hidrogen a l'inici degut a la competència entre ells, però que passats 5 min, aquesta ja no continua. Per tant, si no es formen radicals hidroxil tampoc es degrada el PCT.
- Com s'ha dit, a l'assaig 40_10_378_OFF la reacció és més lenta que la foto-Fenton, i es corrobora veient que tot i tenir reacció, encara queda molt peròxid d'hidrogen dissolt.
- Per últim, s'observa com amb la presència de llum UV el peròxid d'hidrogen s'acaba exhaustint. No obstant això, amb $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} s'exhaureix molt ràpidament, motiu pel qual després s'alenteix la degradació del PCT. És a dir, un bon rati Fe^{2+}/H_2O_2 proporciona una degradació constant que acaba essent més productiva. La figura 23 mostra com el peròxid d'hidrogen desapareix d'una forma més constant.

Així doncs, a l'hora de decidir la concentració de catalitzador s'escull emprar $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (representat amb vermell) ja que els resultats de degradació són millors i a més a més, l'impacte ambiental és més petit.

D'altra banda, s'escull com a concentració de peròxid d'hidrogen $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ja que com s'ha dit, s'obté fins un 10% més de degradació (representat amb verd i vermell).

4.3. Assajos amb dosificació

Els resultats del TOC i de les absorbàncies de tots els assajos, així com les relacions TOC/TOCo i H_2O_2/H_2O_{2o} es troben tabulats al annex.

Com s'ha explicat, abans de començar aquest apartat és necessari prendre una decisió referent a les concentracions dels reactius de Fenton. Com s'ha dit a l'anterior punt, els resultats milloren considerablement emprant $378 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de peròxid d'hidrogen i són lleugerament millors amb $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} . És un afegit que la llei estatal marca un màxim de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} en dissolucions desaiguades. D'aquesta forma, doncs, no es realitzen assajos al límit de lo permès. Els següents assajos són explicats al apartat 3.5.3. a la taula 12.

El codi dels assajos queda de la següent forma: *PCT_40_5_378_ON_ddmm2015*

Com al cas anterior, els resultats dels diferents assajos són representats gràficament de forma conjunta per apreciar les diferències existents entre ells.

En primer lloc es mostra una figura (figura 24) que inclou el procediment que es realitza en cada assaig amb rèpliques. Així doncs, es realitza la mitjana en cada punt dels assajos i s'incorporen les barres-intervals que engloben la regió on hi entren tots els punts de les repeticions.

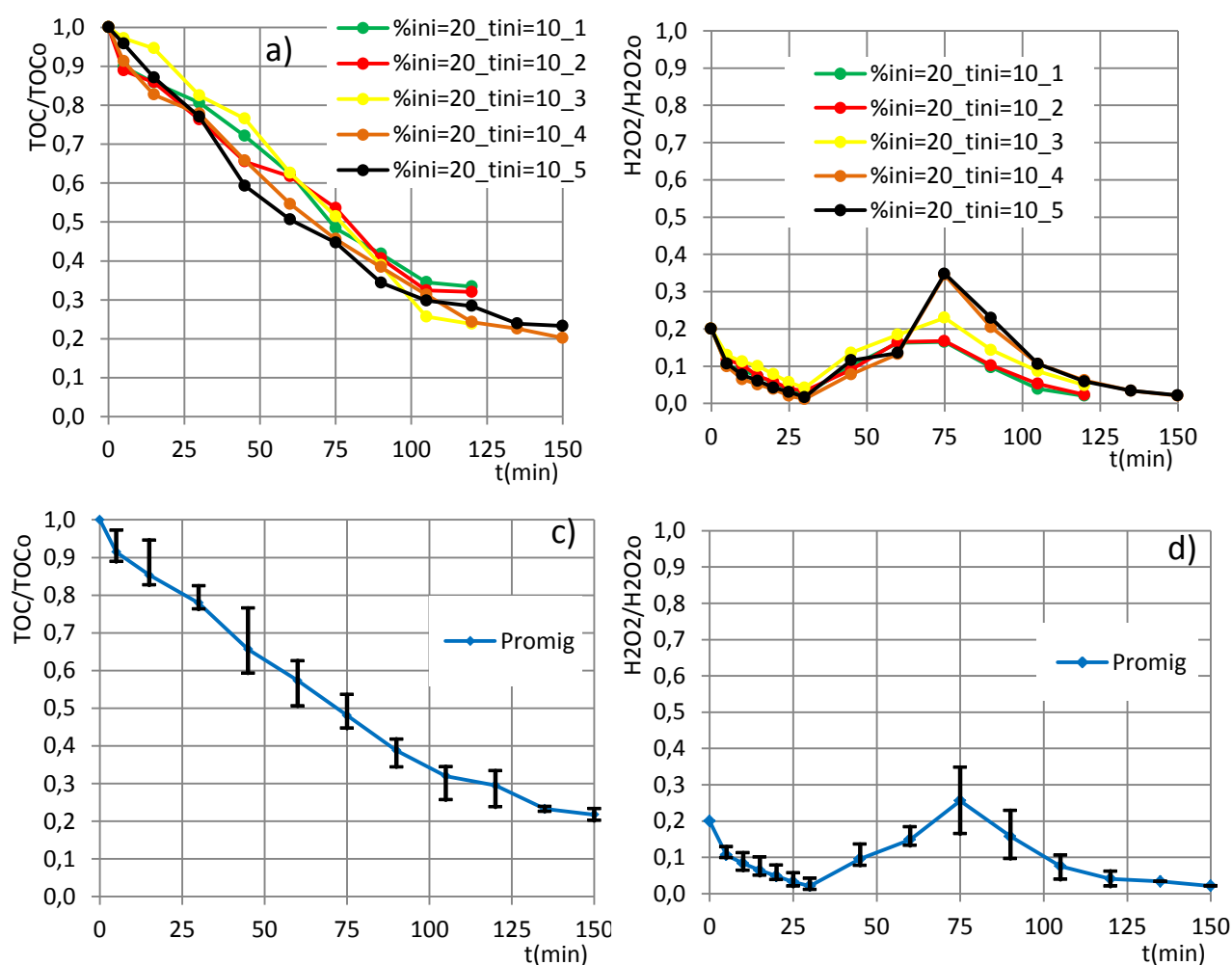


Figura 24. Exemple procediment per a assajos amb rèpliques (Al annex, amb gran)

La a) i la b) representen les repeticions de l'assaig central (%ini=20_tini=10), mentre que la c) i la d) representen la mitjana amb les barres-intervals, tipus de tendència que es presentarà als següents gràfics.

Cal dir que no tots els assajos tenen rèpliques i que per tant, la tendència que es mostra no conté les barres d'error.

En segon lloc es mostra la gràfica amb els resultats per a cada assaig de la mineralització del PCT mostrant la tendència a disminuir el TOC.

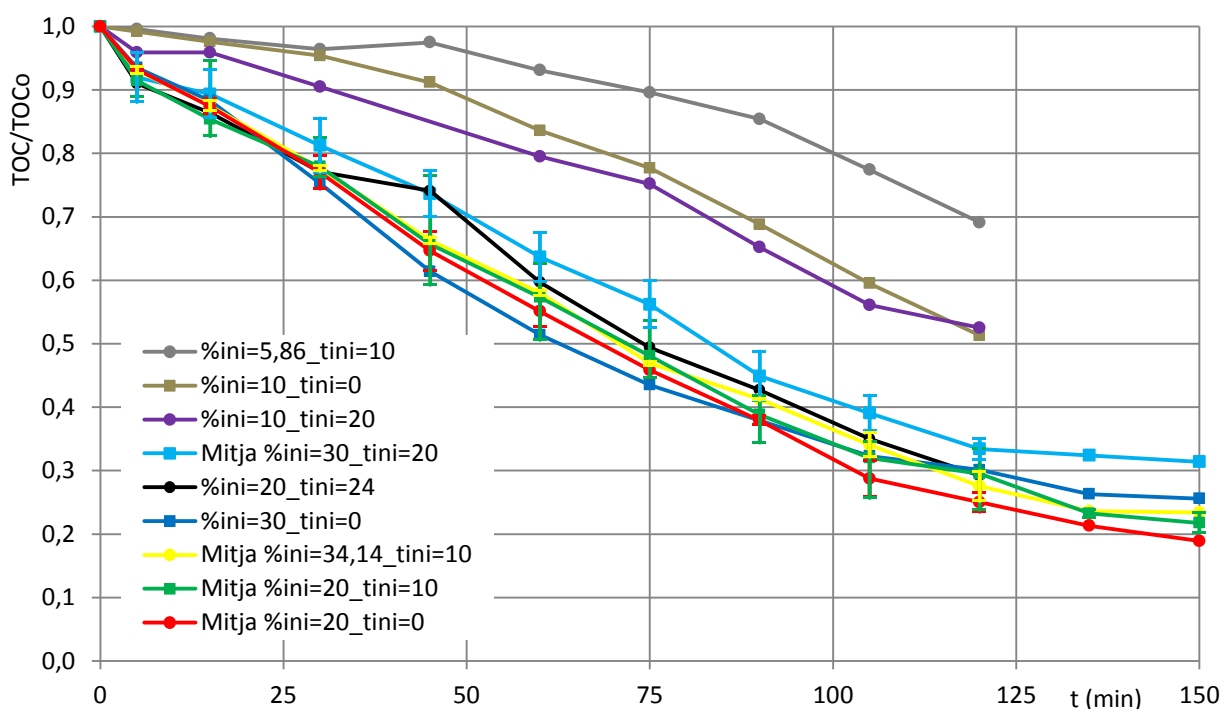


Figura 25. TOC/TOCo assajos amb dosificació

* Al annex es pot veure de nou la figura sense les barres d'error, de forma que es veu menys atapeït.

El primer que salta a la vista és que hi ha dos zones d'influència. Per una banda hi ha tres assajos on la mineralització no és ni del 50%. Aquests; el gris, el lila i el daurat, presenten una dificultat, els ho costa iniciar la reacció. Es pot veure com el primer tram es gaire bé recte i després ja és difícil recuperar la diferència amb la resta d'assajos. Així doncs, iniciar l'assaig amb un 10% o menys de peròxid d'hidrogen és contraproduent. Seguidament, amb la figura 26 es pot entendre més bé per que aquests presenten mals resultats.

S'aprecia que quan les diferència entre assajos són petites els resultats varien poc. Per exemple la comparativa entre l'assaig groc i blau marí (%ini=34,14_tini=10 i %ini=30_tini=0 respectivament) així ho indica, ja que la diferència de %inicial es compensa amb el retard d'iniciar la dosificació.

El de color blau cel juga un paper important ja que està indicant que tot i començar amb una bona degradació degut al alt percentatge inicial, si es retarda molt l'inici de la dosificació, s'acaba per mineralitzar menys PCT.

Per últim, és especialment important parar atenció amb el verd i el vermell que són els qui millors resultats han donat i presenten característiques similars:

- Percentatge inicial moderat: 20%
- Temps d'inici de la dosificació proper al inici de l'assaig: minut 10 al verd i minut 0 al vermell.

Cal mencionar que inicialment els assajos es feien durant 120 min. Malgrat això, una ràpida observació mostra que els assajos amb dosificació encara presenten una bona tendència a mineralitzar el PCT ja que l'últim valor del TOC té un pendent pronunciat i el peròxid d'hidrogen encara no està 100% degradat. Contràriament, al assaig preliminar escollit pel millor resultat (PCT_40_5_378_ON), als 120 min el peròxid d'hidrogen ja està exhaurit totalment i la tendència a reduir el TOC ja gaire bé no existeix. Aquesta diferència indueix a allargar els assajos per veure si aquests continuen millorant la mineralització i comparar posteriorment si la diferència entre dosificar o no s'ha incrementat. Per aquest motiu tots els assajos no acaben al mateix instant.

En tercer lloc es mostra la gràfica comparativa amb els resultats de la presència de peròxid d'hidrogen en cada instant.

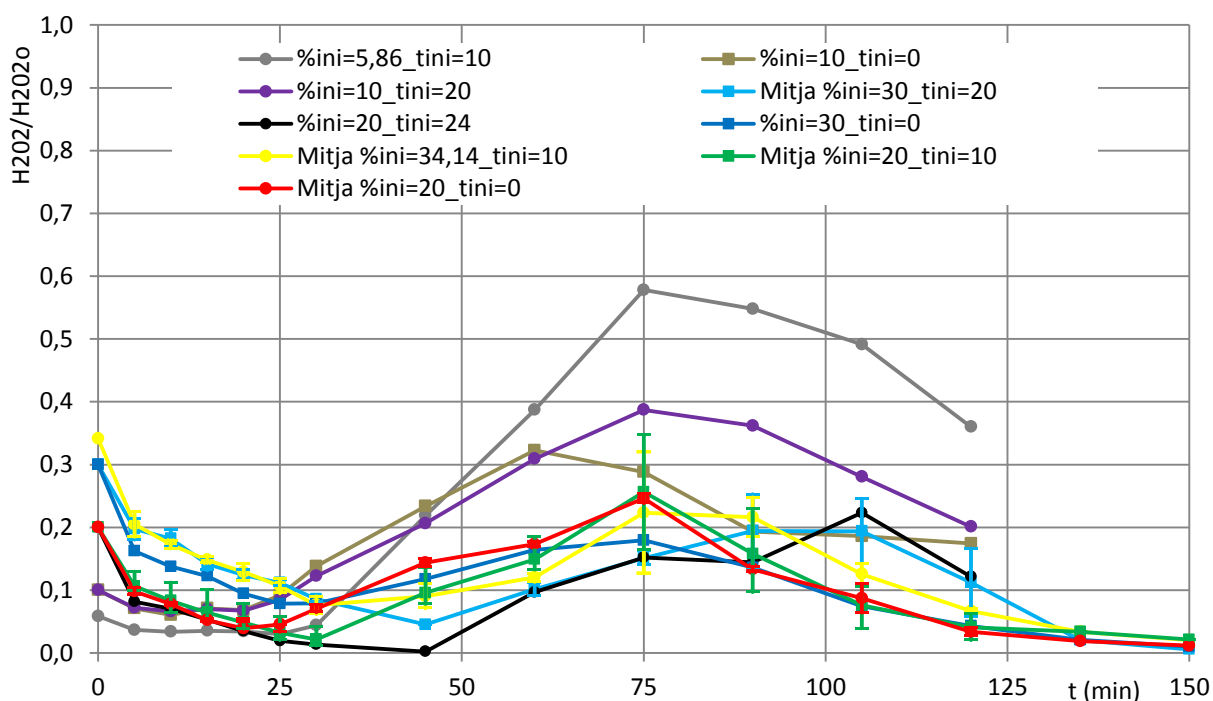


Figura 26. H_2O_2/H_2O_{2o} assajos amb dosificació

* Al annex es pot veure de nou la figura sense les barres d'error, de forma que es veu menys atapeït.

La primera observació que es pot extreure de la gràfica és que hi ha diversos assajos que quan finalitzen encara contenen una concentració elevada de peròxid d'hidrogen. Aquests són el gris, el lila i el daurat. Veient de quins assajos es tracta es pot dir que:

- Quan es comença a dosificar tard, l'experiment finalitza sense utilitzar tot el peròxid d'hidrogen per generar radicals $OH\cdot$ degut a la falta de temps.
- Si s'afegeix poc peròxid d'hidrogen inicialment succeeix el mateix, cal afegir molt peròxid d'hidrogen mentre es dosifica i finalitza l'assaig amb peròxid d'hidrogen disponible per generar radicals hidroxils.

Per tant, si als instant finals encara queda peròxid d'hidrogen significa que no s'ha emprat tot el poder per degradar, cosa que es tradueix a un TOC més elevat, tal i com s'ha fet referència a la discussió de la figura 25.

D'altra banda s'observa que els assajos amb una bona quantitat de peròxid d'hidrogen inicial, 20% i sobretot 30%, no els ho costa iniciar la reacció i als 5 min ja es reflexa un TOC que ha disminuït considerablement.

Es pot dir que aquells assajos que comencen a dosificar entre els instants 0-10 min i que inicialment ja tenien una concentració de 20-30% són els que aprofiten tot el potencial, ja que acaben l'assaig amb tot el peròxid d'hidrogen degradat a radicals $\text{OH}\cdot$.

Per últim, es fa una comparativa entre els millors resultats amb dosificació, el millor sense dosificació (preliminar) i el Fenton-like (preliminar).

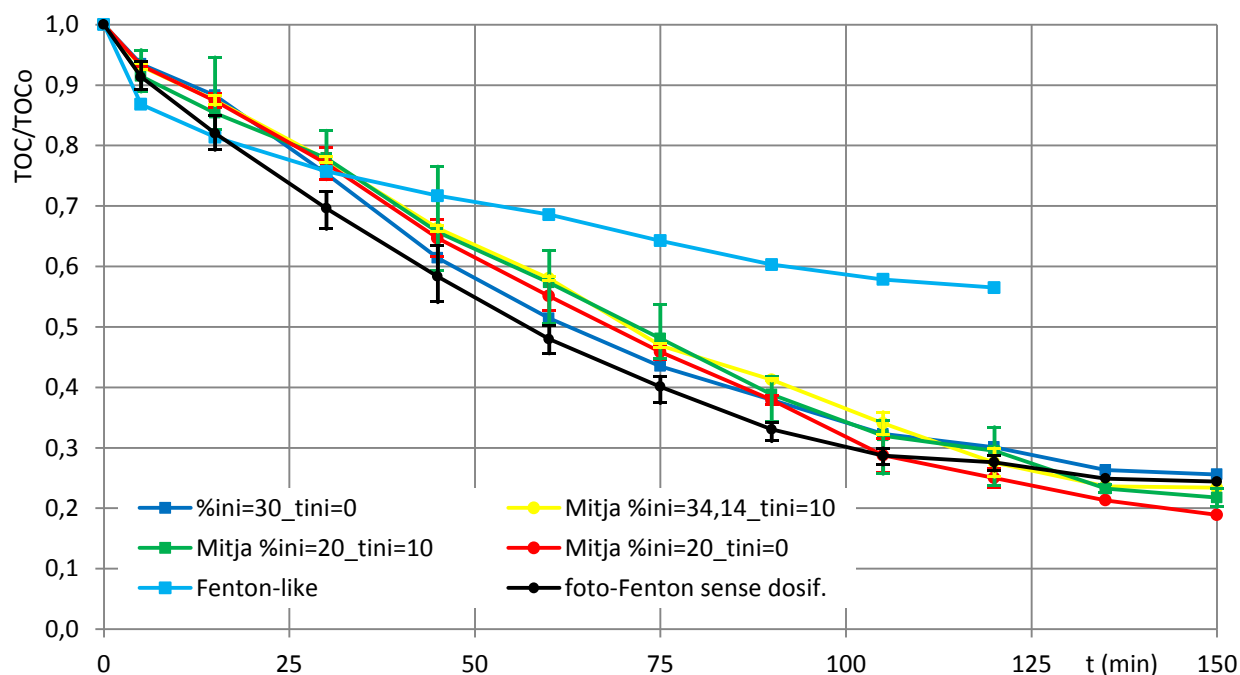


Figura 27. Comparació resultats preliminars i dosificació (TOC)

El primer que cal destacar és la voluptuosa diferència que hi ha amb la reacció Fenton-like respecte la foto-Fenton, tant amb dosificació com sense. Queda palès que serveix per degradar el PCT, però que els resultats és que no aconsegueix ni un 50% de mineralització.

En la comparativa dosificació-sense dosificació s'observa com dosificant s'ha assolit un 5,5% més de mineralització (assaig vermell i assaig negre) als 150 min. En tot moment l'assaig sense dosificació (negre) presenta una tendència major a mineralitzar, fins que arriba un instant, concretament el 105 min, on s'estanca i a partir d'allí la mineralització és mínima. És en aquest instant en que prenen força els assajos amb dosificació, ja que en el mateix instant continuen tenint molt poder per mineralitzar. Per tant, la determinació d'allargar els assajos a 150 min ha estat encertada ja que s'han obtingut millors resultats.

Així doncs, es demostra que la dosificació ha servit per mineralitzar una major quantitat de PCT i que concretament, l'assaig %_{inicial}=20_t_{inici}=0 ha estat el que ha presentat el millor resultats.

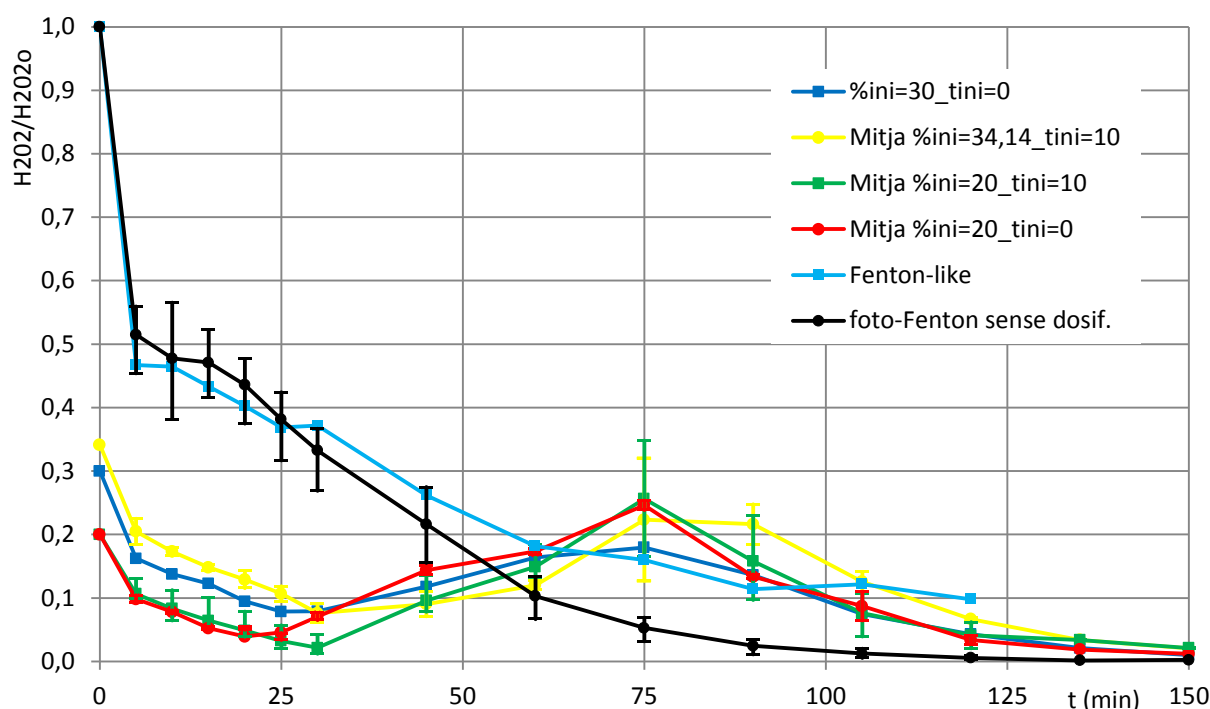


Figura 28. Comparació resultats preliminars i dosificació (H_2O_2)

La gràfica mostra molt clarament les diferències entre dosificar el peròxid d'hidrogen o no. El Fenton-like mostra el que teòricament s'havia pogut deduir, que el peròxid d'hidrogen no reaccionaria tot per la falta de llum UV que regenerés ràpidament el catalitzador ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$).

D'altra banda es veu el per que l'assaig sense dosificació (negre), a partir dels 105 min ja gaire bé no mineralitza PCT, doncs en aquest instant gaire bé s'ha exhaurit tot el peròxid d'hidrogen i per tant no s'estan proporcionant nous radicals $OH\cdot$ per a continuar la degradació. Malgrat això, el fet de tenir tanta quantitat al inici és el que li ha proporcionat presentar millor tendència a reduir el TOC durant els primers compassos.

Pel que fa als assajos amb dosificació, la diferència és clara, no presenten en cap instant una quantitat enorme de peròxid d'hidrogen, però en tot moment fins arribar als 150 min presenten una quantitat suficient de peròxid d'hidrogen per seguir proporcionant radicals hidroxil.

Finalment, es pot extreure que el fet de proporcionar el peròxid d'hidrogen de mica en mica per a arribar als últims compassos amb presència d'aquest, ha estat el fet clau per a assolir una major degradació de PCT en assajos on es deixa un gran interval de temps d'assaig. De fet, això és així per que d'aquesta manera s'evita que hi hagi competència entre radicals hidroxil que acaben per degradar el peròxid d'hidrogen a molècules improductives.

Per últim es mostra una gràfica amb el millor resultat per a dosificació i per a sense dosificació i una taula amb el resum de mineralitzacions dels diferents assajos.

Taula 13. Resum mineralitzacions dosificació i sense dosificació escollit

Variables		Mineralització (%)	Mineralització (%)
%ini	tini	120 min	150 min
10	0,00	48,69	----
30	0,00	52,58	73,71
10	20,00	47,53	----
30	20,00	68,26	68,56
20	10,00	66,56	79,76
20	10,00	67,64	76,69
20	10,00	----	76,21
5,85	10,00	30,87	----
34,14	10,00	70,13	76,58
20	-4,14	73,53	81,09
20	24,14	70,77	----
Sense dosificació		72,4	75,6

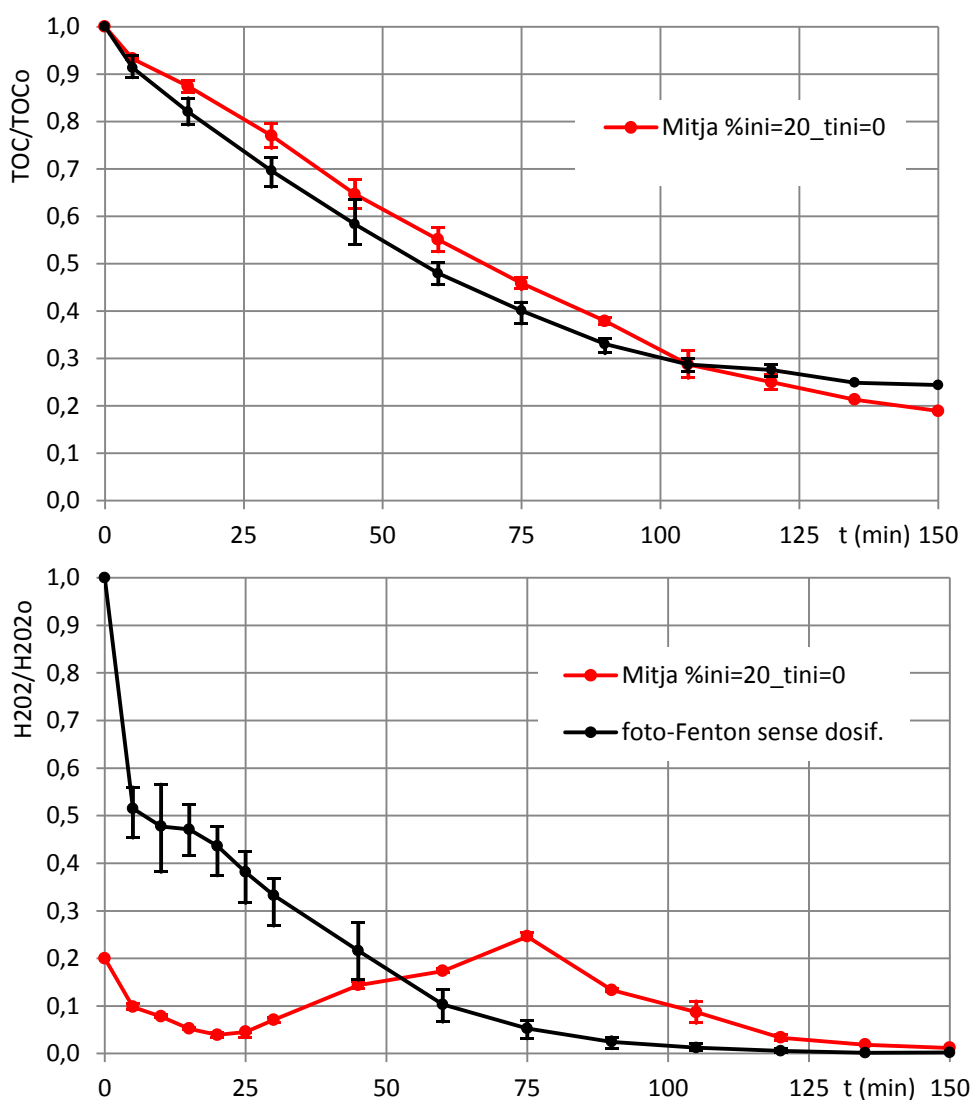


Figura 29. Comparativa millor resultats dosificació-sense dosificació

4.4. Estudi estadístic

Per a desenvolupar un petit estudi estadístic dels resultats obtinguts pel disseny experimental s'utilitza un software especialitzat, el *minitab*. Aquest és un programa dissenyat per a executar funcions estadístiques tan bàsiques com avançades.

La planificació factorial permet veure quines variables són significatives i quines podrien descartar-se de l'estudi. Així doncs, s'analitza l'efecte que tenen els dos factors del disseny experimental en els resultats obtinguts, és a dir, com la variació d'un dels factors pot fer millorar o empitjorar la mineralització del PCT. Els factors són el %_{ini} i el t_{ini}.

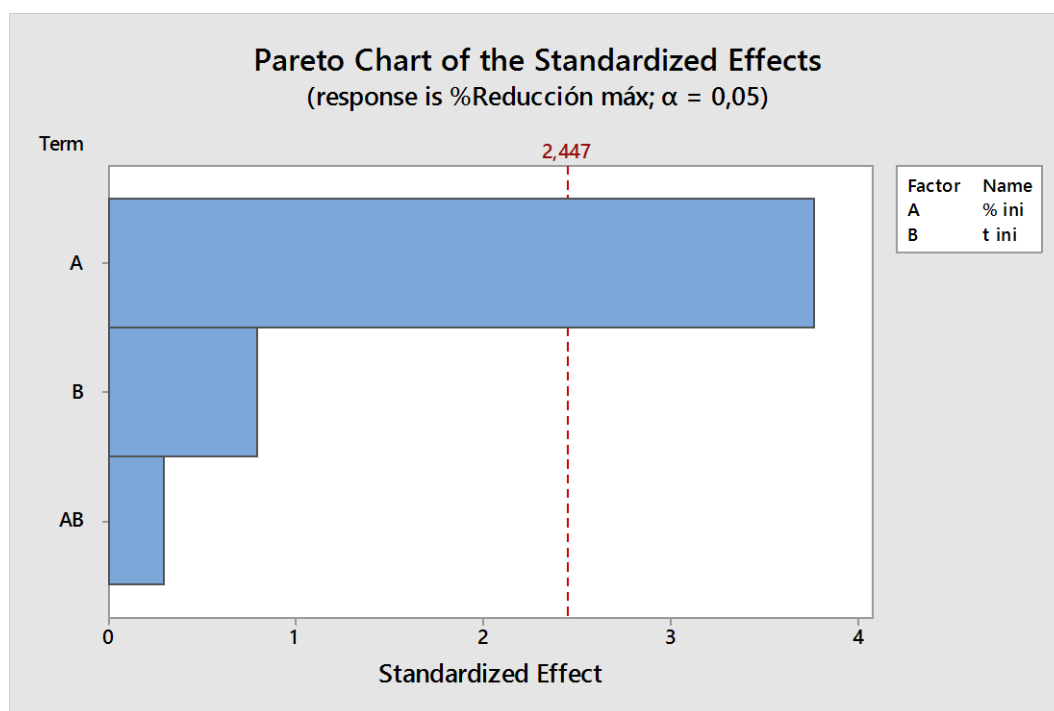


Figura 30. Efecte dels factors del disseny experimentals
Font: minitab

La imatge proporcionada pel programa mostra com el factor A, que és el %_{ini}, té un efecte molt important a l'hora d'obtenir una major mineralització de PCT. D'altra banda es veu que el factor B, el t_{ini}, no té un gran efecte, i encara menys la interacció entre tots dos factors.

La planificació d'experiments també permet avaluar quantitativament la influència de les variables significatives i de la interacció entre variables sobre la resposta estudiada. Minitab és capaç de proporcionar un model empíric a partir de la metodologia de superfície de resposta que pot tenir major o menor capacitat de predicció. En aquest cas s'ha realitzat tan sols a mode de testejar les possibilitats del programa i obtenir un principi de model empíric, ja que per a aprofundir en aquest s'haurien de realitzar primer els assajos exposats a les propostes de millora. Es requereix un estudi més ampli, ja que la possibilitat de predir un resultats a partir d'una funció lineal o quadràtica no és compartida per molts, ja que la possibilitat d'un comportament estrany pot fer erronis molts dels resultats.

Seguidament s'exposa el model empíric *Lineal+Square*, el model de predicció més acurat que ha proporcionat Minitab. Malgrat això, al annex se'n poden veure tres més que proporciona el programa, però en aquests casos, amb pitjors resultats.

Model 4. Response Surface Regression: TOC reduction versus %ini; t ini

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	4	2610,55	652,64	28,40	0,000
Linear	2	1540,98	770,49	33,53	0,001
%ini	1	1475,05	1475,05	64,19	0,000
t ini	1	65,93	65,93	2,87	0,141
Square	2	1069,57	534,78	23,27	0,001
%ini*%ini	1	1056,68	1056,68	45,98	0,001
t ini*t ini	1	37,56	37,56	1,63	0,248
Error	6	137,88	22,98		
Lack-of-Fit	4	133,08	33,27	13,84	0,069
Pure Error	2	4,81	2,40		
Total	10	2748,43			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
4,79378	94,98%	91,64%	76,94%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		78,23	2,77	28,27	0,000	
%ini	27,16	13,58	1,69	8,01	0,000	1,00
t ini	-5,74	-2,87	1,69	-1,69	0,141	1,00
%ini*%ini	-27,36	-13,68	2,02	-6,78	0,001	1,09
t ini*t ini	-5,16	-2,58	2,02	-1,28	0,248	1,09

Regression Equation in Uncoded Units

$$\text{TOC reduction} = -3,35 + 6,830 \%ini + 0,229 t \text{ ini} - 0,1368 \%ini*\%ini - 0,0258 t \text{ ini}*t \text{ ini}$$

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	TOC reduction	Fit	Resid	Std Resid	R
9	76,60	70,08	6,52	2,22	

R Large residual

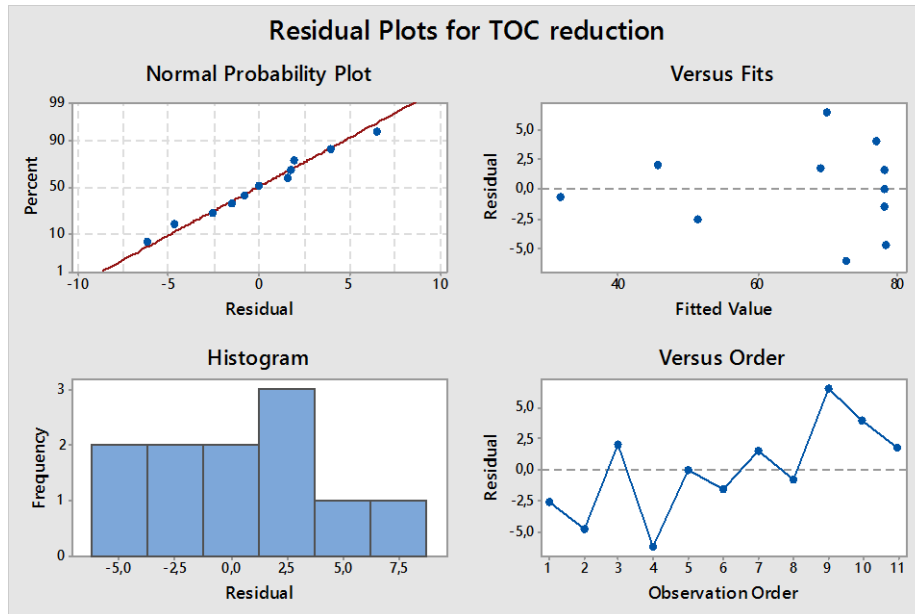


Figura 31. Paràmetres del model empíric analitzats pel Minitab
Font: Minitab

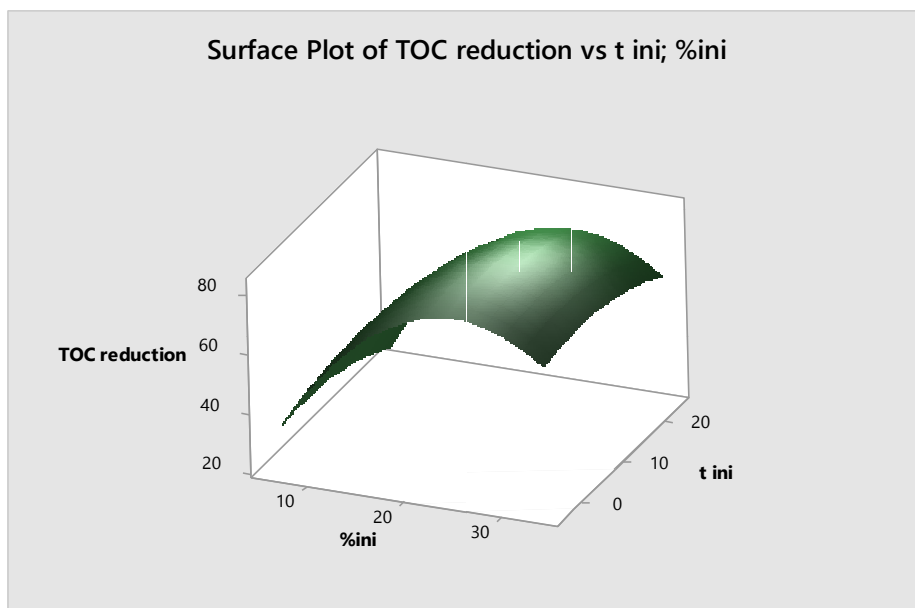


Figura 32. Superfície reducció del TOC segons el valor de les variables
Font: Minitab

Així doncs, substituint els valors de $\%_{ini}$ i t_{ini} a l'expressió subratllada amb groc es pot obtenir la predicció del valor del TOC. Això permetria decidir el valor d'aquestes variables sense la necessitat d'una sèrie d'assajos previs.

Deixant de banda la conformitat en el model de predicció, l'expressió empírica proporciona la mateixa informació que el primer gràfic. Hi ha un coeficient positiu i elevat (coef=6,83) multiplicant a la variable $\%_{ini}$. Per tant, està donant la informació que un canvi en aquest factor provoca un gran efecte. D'altra banda, hi ha un coeficient petit (coef=0,229) multiplicant a la variable t_{ini} . Així doncs, al ser un coeficient petit, l'efecte d'aquest mancarà de molta d'importància sobre la reducció del TOC. De fet, és la mateixa informació que ha donat el primer gràfic de barres.

CAPÍTOL 5: AVALUACIÓ ECONÒMICA

Al llarg d'aquest capítol s'enumeren i es descriuen totes aquelles despeses relacionades amb el projecte. Per fer-ho s'han dividit segons el seu origen amb la finalitat d'acabar sintetitzant el cost final del treball.

5.1. Costos del material, reactius i gestió dels residus

Aquest primer apartat identifica les despeses provinents del material emprat durant els assajos, a excepció dels equips o aparells, de totes aquelles substàncies involucrades amb l'assaig, de l'aigua emprada, i per últim de la gestió dels residus que no poden ser desaguats per les canonades.

Taula 14. Cost material necessari per als assajos

Material	Unitats	Preu/unitat	Cost (€)
Matràs aforat 5L	3	23,70	71,10
Matràs aforat 10mL	13	3,89	50,57
Matràs aforat 50mL	2	4,09	8,18
Matràs aforat 100mL	3	4,28	12,84
Tub substància tòxica	12	0,47	5,64
Vas de precipitats 150 mL	2	0,70	1,40
Vas de precipitats 250 mL	3	0,74	2,22
Proveta 25 mL	1	4,26	4,26
Proveta 10 mL	1	3,19	3,19
Pera	1	4,06	4,06
Pesa substàncies	1	14,05	14,05
Pipeta Pasteur	2	0,06	0,12
Cubeta Vidre	2	6,44	12,88
Espàtula	1	1,73	1,73
Micropipeta	2	92	184
Puntes micropipeta 1000 µL	1 (caixa)	6,50	6,50
Puntes micropipeta 200 µL	1 (caixa)	3,98	3,98
Cronòmetre	1	8,91	8,91
Mosca Agitadora	1	1,56	1,56
Imant	1	10,43	10,43
Embut	1	2,46	2,46
Parafilm	1 (caixa)	25,71	25,71
Total			435,79

Els preus del diferent material que apareix a la taula han segut extrets de diverses empreses proveïdores de material com són *Labbox* i *Labotienda*.

Taula 15. Cost dels reactius i substàncies necessàries

Reactiu	Preu	Volum o Massa	Cost (€)
Peròxid d'hidrogen (33% p/v)	26,39 €/L	0,465 L ¹	14,07
Sulfat de Ferro (II) Heptahidratat	28,78 €/kg	0,013 kg ²	0,41
Paracetamol	71,93 €/kg	0,020 kg ³	1,41
Vanadat	717,76 €/kg	0,003 kg ⁴	2,51
Àcid Sulfúric (96%)	19,37 €/L	0,031 L ⁴	0,59
Àcid Clorhídric (solució 1 M)	20,64 €/L	0,064 L ⁵	1,32
Hidròxid de Sodi (solució 1 M)	21,05 €/L	0,012 L ⁶	0,25
Clorur de Potassi	28,64 €/kg	0,075 kg ⁷	2,13
Total			22,70

Els preus de cada un d'aquests productes han estat consultats al directori web de l'empresa *iBDciencia*.

- (1) Resultat de 30 assajos amb 378 mg·L⁻¹ i 2 assajos amb 189 mg·L⁻¹.
- (2) Resultat de 6 assajos amb 10 mg·L⁻¹ i 26 assajos amb 5 mg·L⁻¹.
- (3) Resultat de 32 assajos amb 40 mg·L⁻¹.
- (4) Resultat de 24 assajos amb 1,1 ml de la solució a 13 matrassos i 8 assajos amb 1,1 ml de solució a 15 matrassos. La solució composta a partir de vanadat + àcid sulfúric i aigua.
- (5) Resultat d'utilitzar una mitja de 2 ml en cada un dels 32 assajos per a assolir el pH apropiat.
- (6) Resultat d'utilitzar 3 ml en 4 assajos on va ser necessari augmentar el pH fins l'apropiat.
- (7) Resultat de realitzar un litre de solució 1M.

Pel que fa a l'aigua, és la substància principal dels assajos i se'n utilitza amb abundància, ja que són necessaris 15L per a cada assaig i 15L més en cada neteja de la planta.

Taula 16. Cost de l'aigua utilitzada

Tipus d'Aigua	Preu (€/L)	Volum (L)	Cost (€)
Aigua de l'aixeta	0,0025	525 ¹	1,31
Aigua desionitzada	0,15	1050 ²	157,50
Aigua MiliQ	0,50	0,70 ³	0,35
Total			159,16

- (1) Resultat d'utilitzar 15L per a la primera neteja durant 32 assajos.
- (2) Resultat d'utilitzar 15L per a cada assaig i 15L per a la segona neteja de la planta.
- (3) Resultat d'utilitzar una petita quantitat en netejar del TOC.

El preu de l'aigua de l'aixeta es pot obtenir de l'ACA (Agència Catalana de l'Aigua). Al cost de les altres cal sumar el dels materials necessaris per aconseguir purificar-la, com són les diferents resines i l'energia elèctrica emprada durant el procés.

D'altra banda els residus que han de ser tractats tan sols són aquells que continguin metavanadat. La resta de residus poden ser desaguats ja que no suposen cap perill i no incompleixen cap llei.

L'empresa que s'ocupa de la retirada dels residus perillosos és *Ecocat*. Aquesta estipula uns mínims de producte a l'hora de la seva retirada, i cal afegir que els residus no poden estar durant més de 6 mesos al laboratori. Així doncs, si el volum generat durant els assajos no arriba al mínim, el cost que es tindrà en compte serà el del mínim estipulat.

Taula 17. Cost de la gestió dels residus

Productes	Classificació (CER)	Preu (€/Tn)	Volum Mínim Gestionat (L)	Volum Generat (L)	Cost (€)
Metavanadat	160506	3050	5	4,55	15,25

5.2. Costos energètics

Els costos energètics són bàsicament el consum elèctric que s'ha originat durant la realització experimental del projecte.

El cost elèctric prové d'uns costos fixos com són l'impost sobre l'electricitat i la potència contracta per l'usuari (universitat), i un cost variable que depèn de l'ús que es faci dels aparells endollats a la ret. Com que el projecte es desenvolupa a un centre on el consum majoritari prové d'un conjunt molt ampli de sales, es deixa de banda el cost fix que és responsabilitat d'aquest conjunt i no és carregat tot aquest cost sobre l'ús d'un únic laboratori.

Així doncs, tan sols es tenen en compte els costos variables, que equivalen a la potència consumida per cada aparell durant les hores de funcionament pel preu a pagar per aquesta potència.

$$\text{Cost} = (\text{Potència}_{\text{Aparell}} \cdot \text{Hores}_{\text{Funcionament}}) \cdot (\text{Preu}_{\frac{\text{€}}{\text{kW} \cdot \text{h}}})$$

Taula 18. Cost consum elèctric

Equip	Potència (kW)	Temps utilitzat (h)	Cost (€/kW·h)	Cost (€)
Llum	0,3	192 ¹	0,148679 ⁶	8,56
TOC	0,44	192 ¹		12,56
Espectrofotòmetre	0,25	10,67 ²		0,40
Balança Analítica	0,006	5,33 ³		0,00
Calefactor amb Agitació	0,06	8 ⁴		0,07
PC (SCADA)	0,22	128 ⁵		4,19
Bombes planta	0,368	128 ⁵		7,00
Total				32,79

- (1) Resultat d'utilitzar-ho durant 6h els 32 dies que s'ha fet un assaig.
- (2) Resultat d'utilitzar-lo durant 20min els 32 dies que s'ha fet assaig.
- (3) Resultat d'utilitzar-la durant 10min els 32 dies que s'ha fet assaig.
- (4) Resultat d'utilitzar-lo durant 15min els 32 dies que s'ha fet assaig.
- (5) Resultat d'utilitzar-ho durant 4h els 32 dies que s'ha fet assaig.
- (6) Cost ofert per *Endesa* per a potència contractada superior a 10kW.

5.3. Costos de personal

Per a determinar aquest cost es necessari primer quantificar les hores que han estat dedicades i quin càrrec ostenten els responsables del treball, per a així, consultar el sou estipulat pel BOE.

Es selecciona un tècnic auxiliar de laboratori com a responsable de dur a terme els assajos corresponents, fer els calibratges dels aparells per al seu ús, així com la formació prèvia amb planta pilot i la supervisió que tots els aparells funcionin correctament fent les proves necessàries.

D'altra banda, es compta amb un enginyer tècnic químic responsable de tractar els resultats, prendre les decisions corresponents per als següents assajos i extreure i entendre els resultats que se'n desprenen realitzant d'aquesta manera la memòria del projecte.

Per a calcular el cost final cal tenir en compte que al sou del treballador cal sumar-li el percentatge que es perd amb impostos i seguretat social. Per calcular-ho es recorre a la següent expressió:

$$\text{Cost}_{\text{Personal}} = \text{Hores}_{\text{Dedicades}} \cdot \frac{\text{Salari Brut Anual} + \text{Seguretat Social}}{\text{Hores}_{\text{Any}}}$$

El percentatge corresponent a la seguretat social i impostos és del 29,9% sobre el Salari Brut Anual. Aquest 29,9% engloba el 23,6% de la seguretat social, el 5,5% de desocupació, el 0,6% de formació professional i el 0,2% del Fons de Garantia Salarial (FOGASA).

Taula 19. Costos del personal

	Tècnic Laboratori	Enginyer Químic
Persones	1	1
Hores Dedicades	265 ¹	236 ²
Sou Brut Anual	12867,74	24363,53
Seguretat Social	3847,45	7284,70
Hores/Any	1230	1230
Cost (€)	3601,24	6072,34
Total (€)	9673,58	

- (1) Hores referents als 32 assajos, més els problemàtics dels quals no s'han obtingut resultats, als calibratges dels sensors, a la realització de patrons i a la formació prèvia per a tot l'equipament.
- (2) Hores dedicades a la obtenció de tota la informació, de la realització de la memòria, de l'obtenció dels resultats de cada assaig així com el tractament de tots ells en conjunt i de l'anàlisi de les conclusions que d'ells se'n extreuen per a prendre decisions.

5.4. Amortització de l'equipament

En aquest camp s'exposa el cost que cal pagar per l'ús dels aparells amb els quals s'ha portat a terme l'assaig i s'han analitzat les mostres. No obstant això, els equips no només són usats en aquest projecte, sinó que durant més temps han estat, són i seran utilitzats, de manera que el seu valor total no recau sobre aquest projecte. De fet, el valor total es reparteix entre el període de vida de l'aparell, i tan sols es té en compte en l'avaluació econòmica aquell interval de temps en que ha estat utilitzat.

Aquest valor és anomenat amortització i s'obté mitjançant la següent expressió:

$$\text{Amortització} = \frac{\text{Cost} - \text{Valor Residual}}{\text{Vida Útil}}$$

- Cost: valor de l'aparell en ser comprat.
- Valor residual: valor de l'aparell quan es deixa d'utilitzar. En aquest cas, és de 0€ ja que el projecte és desenvolupa a la universitat on els aparells s'utilitzen fins que finalitza la seva vida útil.
- Vida útil: es considera una mitjana per a tots ells de 15 anys, encara que podria variar.

Taula 20. Cost equipament

Aparell	Preu (€)
Planta Pilot	9000
TOC	23400
Espectrofotòmetre	6440
Balança Analítica	1263,6
Agitador magnètic amb calefactor	334,82
Total	40438,42

$$\text{Amortització} = \frac{40438,42 - 0}{15} = 2695,89 \frac{\text{€}}{\text{any}}$$

Tot i això, el projecte ha durat tan sols 6 mesos i per tant, també l'ús dels equips. D'aquesta manera l'amortització final es queda amb:

$$\text{Amortització Real} = \frac{1}{2} \text{any} \cdot 2695,89 \frac{\text{€}}{\text{any}} = 1347,95 \text{ €}$$

5.5. Costos totals

Un cop desglossats els diferents costos que envolten el projecte es pot calcular el cost final com la suma de tots ells afegint a més un 15% del total per imprevistos.

$$\text{Cost} = \text{Cost}_{\text{Material}} + \text{Cost}_{\text{Reactius-Aigua}} + \text{Cost}_{\text{Residus}} + \text{Cost}_{\text{Energia}} + \text{Cost}_{\text{personal}} + \text{Cost}_{\text{Amort.}}$$

$$\text{Cost} = 435,79 + 22,70 + 159,16 + 15,25 + 32,79 + 9673,58 + 1347,95 = 11687,22 \text{ €}$$

$$\text{Cost} = 11687,22 + 0,15 \cdot 11687,22 = \mathbf{13440,30\text{€}}$$

Entenent aquest estudi com el projecte d'una empresa es determina un cost per al seu desenvolupament de 13440,30€.

No obstant això, es pot fer l'estudi des de una altra perspectiva com és la del cost que aquest ha suposat per a la universitat. Per tant, cal tenir en compte que aquell qui desenvolupa el projecte és un estudiant i per tant s'han de suprimir els costos de personal i per una altra banda no cal tenir en compte els costos d'un material que ja és al laboratori i que per tant no cal aconseguir de nou. Així doncs, només es tenen en compte els costos dels reactius emprats, els de l'aigua i energia, l'amortització de l'equipament i el 15% del total per imprevistos.

$$\text{Cost} = \text{Cost}_{\text{Reactius-Aigua}} + \text{Cost}_{\text{Residus}} + \text{Cost}_{\text{Energia}} + \text{Cost}_{\text{Amort.}}$$

$$\text{Cost} = 22,70 + 159,16 + 15,25 + 32,79 + 1347,95 = 1577,85 \text{ €}$$

$$\text{Cost} = 1577,85 + 0,15 \cdot 1577,85 = \mathbf{1814,53\text{€}}$$

Per tant es resumeixen els costos segons aquestes dos perspectives:

- Projecte d'empresa: 13440,30 €
- Projecte d'universitat: 1814,53 €

Les següents figures mostren visualment quin pes té cada cost sobre el total, tant en un cas com en l'altre.

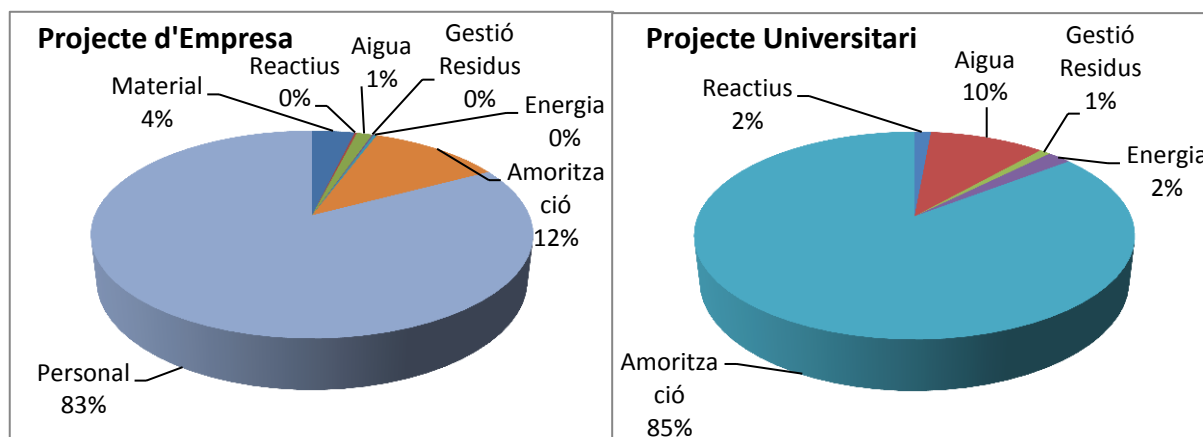


Figura 33. Repartiment dels costos en cada tipus de projecte

CAPÍTOL 6: CONCLUSIONS

6.1. Conclusions del projecte

Fent referència als objectius programats, el projecte ha permès concloure els següents punts.

1. Les mesures adoptades per prendre, conservar i analitzar les mostres han resultat ser adients tenint en compte la coherència obtinguda en els resultats experimentals.
2. El protocol de neteja establert així com les proves de verificació de la planta han garantit unes bones condicions experimentals per realitzar els assajos.
3. Rectes de calibratge dels equips analítics.
 - TOC: s'ha comprovat la validesa de les dos rectes de calibratge del TOC.
 - Espectrofotòmetre: s'ha realitzat una recta de calibratge per a relacionar l'absorbància amb la concentració, obtenint un error quadràtic a la recta de 0,9993. L'expressió que relaciona els dos conceptes és:

$$\text{Abs} = 0,0086 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + 0,0075$$

4. Estudi de la mineralització del PCT amb el procés foto-Fenton.
 - a. Blancs: s'ha detectat que són necessaris tots els reactius de Fenton per a que la reacció doni els seus fruits. Si falta el ferro(II) o el peròxid d'hidrogen, no hi ha mineralització.
 - b. Preliminars:
 - Han permès decidir utilitzar $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} en lloc de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Tot i que els resultats són gaire bé iguals, per criteris econòmics i mediambientals s'escull utilitzar la menor quantitat.
 - Es fixa $378 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de peròxid d'hidrogen per als experiments del disseny per garantir uns bons valors de mineralització.
 - c. Diferències entre Fenton-like i foto-Fenton.
 - S'han comprovat que la Fenton-like és una reacció molt més lenta tal com reflexa el fet d'obtenir mineralitzacions menors. A partir del minut 90 no es degrada més TOC i queda present un 10% d' H_2O_2 residual.
 - La reacció foto-Fenton, passats 120 min, ha assolit una mineralització del 72,4% mentre que la Fenton-like l'ha aconseguit del 43,5%. Per tant, la presència de llum UV incrementa la mineralització en un 28,9%.

d. Millors condicions de la dosificació dintre del rang estudiat.

- Dintre del rang estudiat (disseny 2^2 en estrella $\%_{ini}=10-30\%$, $t_{ini}=0-20$ min) els millors resultats s'han obtingut quan s'inicia l'experiment amb un 20-30% de peròxid d'hidrogen i la dosificació comença com a màxim als 10 min.
- A diferència dels assajos sense dosificació, en aquests és important allargar el temps d'assaig fins 150 min, ja que als 120 min aquests encara compten amb una quantitat notable de peròxid d'hidrogen per continuar mineralitzant el PCT.
- Les millors condicions experimentals en el rang d'estudi per a assolir mineralització elevada han estat:
 - o $\%_{ini}=20$
 - o $t_{ini}= 0$ min
 - o Mineralització PCT=81,09%
- Les diferències entre el preliminar escollit com a millor i l'assaig amb dosificació òptim han estat:
 - o Als 120 min: 1,13% més mineralització amb dosificació
 - o Als 150 min: 5,49% més mineralització amb dosificació

5. Estudi estadístic dels factors del disseny experimental.

- L'estudi estadístic confirma la discussió de resultats sent el factor percentatge inicial de peròxid d'hidrogen el que juga el paper més important en el sistema.
- S'ha comprovat que el factor temps d'inici de la dosificació i la interacció de factors no tenen un pes tan important en la reducció del TOC.
- Com a primera aproximació s'obté el següent model empíric:

$$\text{TOC reduction} = -3,35 + 6,830 \%_{ini} + 0,229 t_{ini} - 0,1368 \%_{ini} * \%_{ini} - 0,0258 t_{ini} * t_{ini}$$

Model que caldria validar per comprovar la veracitat de les prediccions.

6.2. Propostes de millora

- Realitzar rèpliques dels assajos que tan sols han estat realitzats un cop.
- Incrementar el temps de reacció dels assajos per garantir que tant el peròxid d'hidrogen afegit com els radicals generats s'han esgotat i per tant el TOC residual es manté constant.
- Realitzar assajos amb menor dosi de peròxid d'hidrogen, $189 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, amb l'objectiu d'incrementar la diferència entre assajos amb dosificació i sense.
- Validar el model proposat, posant especial atenció en el màxim local que assenyalava el model.

CAPÍTOL 7:

BIBLIOGRAFIA

7.1. Referències bibliogràfiques

- Adrián, Andrea, Gabriela, Gonzalo i Isabel. "Análisis Químico: Determinación de paracetamol y ácido acetilsalicílico en preparados farmacéuticos." (en línia, 2010) <http:// analisisquimica.blogspot.com.es/2010/03/determinacion-de-paracetamol-y-acido.html> (Consultada 14 gener, 2015)
- Agència Valenciana de Salut. "Intoxicación por paracetamol" (en línia, 2009) Generalitat Valenciana <http://www.dep19.san.gva.es/servicios/urgencias/files/paracetamol.pdf> (Consultada 15 gener, 2015)
- Aguirre Díaz-Salazar, Miriam. (2010) Degradación catalítica de contaminantes orgánicos mediante procesos foto-Fenton, UV-A/C/Solar asistidos con ferrioxalato. (en línia) Universidad de Castilla-La Mancha, Departamento de Ingeniería Química. <https://www.educacion.gob.es/teseo/imprimirFicheroTesis.do?fichero=21891> (Consultada 31 març, 2015)
- Albasi, Claire., Andriatsiferana, Caroline., González Labrada, Katia., Jáuregui Haza, Ulises Javier., Julcour Lebigue, Carine., Quesada Peñate, Isaribel., Velichkova, Filipa. 2012. "Fotodegradación del paracetamol en solución acuosa: factibilidad del proceso." (en línia) Universitat de La Habana, 16 Convenció Científica.
- Arredondo Valdez, H.C., García Jiménez, G., Guitérrez Granados, S., Ponce de León, C. 2010 "Degradación del Paracetamol mediante Procesos de Oxidación Avanzada con Electrodo Modificados." (en línia) Universitat de Guanajuato, departament de química. <http://posgrado-quimica-ugto.mx/-noticias/MemoriasSimposioJacoboGL2010-2.pdf> (Consultada 10 març 2015)
- Arriola Villaseñor, Erasmo., Hernández, José Alfredo., Nelly Ardila Arias, Alba., Reyes Calle, Juliana. "Remoción fotocatalítica de DQO, DBO y COT de efluentes de la industria farmacéutica." *Revista Politécnica*, 8(15), 9-17. ISSN 1900-2351 (2012) <http://132.248.9.34/hevila/Revistapolitecnica/2012/no15/1.pdf>
- Blanco Jurado, José. "Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton" (en línia, 2009) Universitat Politècnica de Catalunya. <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/8325/1/01.pdf> (Consultada 19 febrer, 2015)
- Cohen Rodríguez, Juan D., Narváez Campo, Leonardo. "Aplicación de la fotocatálisis heterogénea solar para la degradación de residuos farmacéuticos en efluentes líquidos." 2012 (en línia) Universitat de Cartagena, Programa d'enginyeria química. <http://190.25.234.130:8080/jspui/bitstream/11227/120/1/TESIS%20DE%20GRADO-APLICACION%20DE%20LA%20FOTOCATALISIS%20HETEROGENEA.pdf> (Consultada 10 març, 2015)
- Cortacans Torre, Juan Antonio., Del Catillo González, Isable., Hernández Lehmann, Aurelio., Hernández Muñoz, Aurelio., Montes Carmona, Estela. "Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación." (en línia) Universitat Politècnica de Madrid http://www.ciccp.es/biblio_digital/Icitema_III/congreso/pdf/010511.pdf (Consultada 14 gener, 2015)
- Ditexpa. "Aplicación de la fotocatálisis solar a la depuración de aguas residuales de la industria textil." (en línia) Departamento de ingeniería textil y papelería. Grupo de POAs. http://iq.ua.es/MedioAmbiente/Agua_tecnologias_de_tratamiento_y_medio_ambiente/Depuracion_files/OxidacionAvanzada.pdf (Consultada 12 febrer, 2015)
- Fundación TEKNIKER. "Adecuación de vertido hospitalario a red de saneamiento mediante tratamientos terciarios específicos." 2012 (en línia) http://www.uragentzia.euskadi.eus/contenidos/informe_estudio/2012_tekniker_terciarios/eu_def/adjuntos/TEKNIKER%20-%20Memoria%20t%C3%A9cnica%20final%20web%20de%20URA%202012.pdf (Consultada 10 març, 2015)
- Garibaldi, Pablo., Ortega, Marta., Santambrosio, Eduardo. "Catedra Biotecnología" (en línia) Universitat Tecnològica Nacional, Rosario. http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/quimica/5_anio/biotecnologia/DBO.pdf (Consultada 23 gener, 2015)

- Haber, F. and Weis, J. J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 147:332-351
- HANNA Instruments. "Demanda Química de Oxígeno" (en línia) <http://www.hannainst.es/blog/demanda-quimica-de-oxigeno/> (Consultada 7 febrer, 2015)
- Institut Català de Recerca de l'Aigua: Unitat d'Anàlisi Químic. "Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)" (en línia) http://www.icra.cat/files/equipament/SCT-UAQ%2005_2.pdf (Consultada 9 març, 2015)
- Instituto Químico Biológico (IQB). 2004 <http://www.iqb.es/> (Consultada 14 gener, 2015)
- Nogueira R.F.P., Mirela C.O., Paterlini W.C. (2005) Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66, 86-91
- Pérez, M., Torrades, F., Doménech, X., Peral, J. 2001. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36:2703-2710
- Pérez M., M. 2001. Degradation of organic compounds in paper and textile industrial wastewaters by advanced oxidation processes. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., Mackay, A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Environmental Science and Technology* 36(1):1832-1839.
- Sistema Nacional de Salud. Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad. <http://www.msssi.gob.es/organizacion/sns/home.htm> (Consultada 14 gener, 2015)
- Soza, Alejandro. "Hepatotoxicidad por paracetamol" (en línia) Hepatitis.CL <http://hepatitis.cl/882/hepatotoxicidad-por-paracetamol> (Consultada 15 gener, 2015)
- Standard method 5310A 2000
- Torrades, F., Núñez, L., García-Hortal, J. A., Peral, J. 2008. Fenton and Photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes - overall kinetic analysis. *Coloration Technology*, 124:370-374
- Universitat Miguel Hernández. "Instrumentos ópticos en medidas de absorbancia." (en línia) Departament de Biologia Aplicada, Elche. http://repositorio.innovacionumh.es/Proyectos/P_22CursoMateriales/Miguel_Angel_Sogorb/Wi mba/Espectroscopia_04.htm (Consultada 9 març, 2015)
- Yamal-Turbay, E., Ortega, E., Conte, L.O., Graells, M., Mansilla, H.D., Alfano, O.M., Pérez-Moya, M. 2014. "Photonic efficiency of the photodegradation of paracetamol in water by the photo-Fenton process."
- Zhang, H., Choi, H.J., Huang, C. 2005. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 125:166-174

7.2. Bibliografia de Consulta

- Calvo-Flores, F.G. "Tema 4: Contaminación del agua" (en línia) Universitat de Granada [http://www.ugr.es/~fgarciac/pdf_color/tema4%20\[Modo%20de%20compatibilidad\].pdf](http://www.ugr.es/~fgarciac/pdf_color/tema4%20[Modo%20de%20compatibilidad].pdf) (Consultada 22 gener, 2015)
- Cruz González, German., Hernández Martínez, Asiel., Jáuregui Haza, Ulises., Millán Roríguez, Yanio E. 2012. "Optimización de la sonólisis para la degradación del paracetamol en aguas contaminadas" (en línia) Universitat de La Habana, 16 Convenció Científica.
- Forero, Jorge Enrique., Ortiz, Olga Patricia. y Rios, Fabián. "Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería." (en línia) Ciencia Tecnología y Futuro (CT&F) <http://www.scielo.org.co/pdf/ctyf/v3n1/v3n1a08.pdf> (Consultada 12 febrer, 2015)
- Fundación Chile. "Procesos de oxidación avanzada, POA's" (en línia) Gobierno de Chile. http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_19.pdf (Consultada 12 febrer, 2015)
- Hidritec. "Tratamiento de aguas residuales y disminución de la DQO." (en línia) <http://www.hidritec.com/hidritec/tratamiento-de-aguas-residuales-y-disminucion-de-dqo> (Consultada 7 febrer, 2015)

- InfoAgro S.L. "La conductividad eléctrica (CE)" (en línia) Madrid.
http://www.infoagro.com/instrumentos_medida/doc_conductividad_electrica.asp?k=53
(Consultada, 30 març, 2015)
- Jaén Flores, Esther. "Estudi de l'efecte de la dosificació de peròxid d'hidrogen en el procés foto-Fenton aplicat a la tetraciclina." Projecte Final de Carrera. Universitat Politècnica de Catalunya. (upcommons)
- Laboratorio de Química Ambiental Ideam. "Análisis de aguas: Determinación de la DQO." (en línia, 1997)
http://www.drcalderonlabs.com/Metodos/Analisis_De_Aguas/Determinacion_de_DQO.htm
(Consultada 7 febrer, 2015)
- Mino. "Gente con ciencia: Las asombrosas propiedades del Paracetamol." (en línia, 2014)
<http://genteconconciencia.es/blog/?p=10492> (Consultada 15 gener, 2015)
- Murcia Educa. "Análisis de aguas: Demanda biológica de oxígeno." (en línia)
http://ftp.murciaeduca.es/programas_educativos/Nuevo1/LIBROETSIA/22_analisis_de_aguas_demanda_biolgica_de_oxgeno_dbo.html (Consultada 4 febrer, 2015)
- Navarro, Marina. "Estudi de la mineralització del Bisfenol A en solució aquosa mitjançant el procés foto-Fenton." Uiversitat Politècnica de Catalunya. (upcommons)
- Pérez, Guillermo. "Espectrometría ultravioleta-visible." (en línia)
http://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible (Consultada 9 març, 2015)
- Rodríguez Ruiz, Pedro. "Abastecimiento de agua" (en línia, 2001) Intituto Tecnológico de Oaxaca
<http://es.slideshare.net/israelorozco96/abastecimiento-de-agua-40330441> (Consultada 23 gener, 2015)
- Sánchez Núñez, Carmen Isabel. "Estudi de la degradació de contaminants emergents mitjançant Processos Avançats d'Oxidació (PAOs)" (en línia)
<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/14150/2/Avantprojecte.pdf> (Consultada 22 abril, 2015)
- Sirtori, Carla. 2010. Tesis Doctoral. "Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua." (en línia) Universitat d'Almeria.
https://www.psa.es/webesp/areas/tsa/docs/Tesis_Calra_Sirtori.pdf (Consultada 22 abril, 2015)



Escola Universitària d'Enginyeria
T cnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLIT CNICA DE CATALUNYA

Volum II

Annex

TREBALL DE FI DE GRAU



“APLICACIÓ DEL PROCÉS FOTO-FENTON AL TRACTAMENT DE CONTAMINANTS EMERGENTS EN PLANTA PILOT”

TFG presentat per obtenir el títol de GRAU en
ENGINYERIA QUÍMICA
Per **Jordi Sanz Moreno**

Barcelona, 09 de Juny de 2015

Director: Montserrat Pérez Moya
Departament de Química (DEQ)
Universitat Polit cnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX ANNEXOS

Índex Annexos	1
1. Plantilla Excel.....	3
2. Resultats tabulats assajos.....	5
2.1. Blancs i Preliminars	5
2.2. Disseny Experimental 2 ² en estrella (dosificació)	9
3. Gràfiques assajos duplicats	15
3.1. Blancs i Preliminars	15
3.2. Disseny experimental 2 ² en estrella (dosificació)	17
4. Gràfiques comparació assajos dosif. (sense barres d'error)	23
5. Diferents models empírics per a predir la reducció del TOC	25
6. Fitxes de seguretat	29
6.1. Fitxa de seguretat del paracetamol.....	29
6.2. Fitxa de seguretat del peròxid d'hidrogen.....	31
6.3. Fitxa de seguretat del sulfat de ferro (II) heptahidratat	33
6.4. Fitxa de seguretat del metavanadat amònic.....	40
6.5. Fitxa de seguretat de l'àcid clorhídric.....	47
6.6. Fitxa de seguretat de l'hidròxid de sodi	49
7. PNTs	51
7.1. PNT planta pilot	51
7.2. PNT TOC (determinació carboni orgànic total).....	64
7.3. PNT determinació peròxid d'hidrogen (Espectrofotòmetre)	69
8. Líquids calibratge sensors	79

1. Plantilla Excel

Proyecto	Código Experimento	Fecha	Hora inicio	Hora fin	Volumen [L]	ppm Fe ⁺² [mg/L]	ppm Fe ⁺² [mmol/L]	ppm cont. [mg/L]	ppm cont. [mmol/L]	ppm H ₂ O ₂ [mg/L]	ppm H ₂ O ₂ [mmol/L]	%Inicial H ₂ O ₂	Tiempo adición H ₂ O ₂	Luz (S/N)	Seleccionar luz e indicar potencia (W)		Indicar rectas calibrado TC y IC		Responsable	
															Tubular	Vidrio	RECTA S TC	RECTA S IC		
PCT	PCT_40_5_378	9-6			15	5	0,0895	40	0,2646	378	11,1176	30%	0	S	X		20	02	Jordi	Sanz

COMPROBACIONES INICIALES		OK	t (min)	TC (ppm)	IC (ppm)	TOC (ppm)	NORMALIZED TOC	Abs (H ₂ O ₂)	mL muestra (H ₂ O ₂)	ppm H ₂ O ₂	HPLC (ppm)
TOC inicial teórico		25,92	0	25,8	0,02	25,78	1	0	5	113,4	
TOC inicial		25,68	1,5								
%DIFERENCIA ENTRE TOC TEÓRICO Y INICIAL		0,9270									
COMPROBACIÓN TOC INICIAL		OK									
TOC inicial teórico / 2 ^{*OPTATIVO}		12,96	2,5								
TOC inicial / 2 ^{*OPTATIVO}		12,84	5	23,46	0,15	23,31	0,904189294	0,028	5	5,6895	
pH inicial			7,5								
Retirar solución tampón			10					0,013	5	2,64155	
Viales preparados			15	20,77	0,23	20,54	0,79674166	0	5	0	
Matraces preparados (H ₂ O ₂)			20					0	5	0	
Comprobación visual limpieza reactor			25					0	5	0	
Agua utilizada		Destilada	30	17,68	0,78	16,9	0,655546936	0	5	0	
TOC del agua		0,014	35								
Caudal q-001 (L/min)		-	40								
Absorbancia patrón 60ppm H ₂ O ₂ ^{*OPTATIVO}			45	14,99	1,05	13,94	0,540729247	0	5	0	
Absorbancia teórica 60ppm		0,536	50								
Absorbancia patrón 90ppm H ₂ O ₂ ^{*OPTATIVO}			55								
Absorbancia teórica 90ppm		1,056	60	13,32	1,87	11,45	0,444142746	0	5	0	
			65								
			70								
CÁLCULOS			75	11,88	2,36	9,52	0,36927851	0	5	0	
Masa de Fe ₂ SO ₄ x7H ₂ O(g)		0,3734	80								
Masa de contaminante (g)		0,6122	85								
Volumen total de peróxido (mL)		17,1818	90	10,22	2,79	7,43	0,288207913	0	5	0	
Volumen inicial de peróxido (mL)		5,1545	105	9,45	3,14	6,31	0,244763382	0	5	0	
Volumen a añadir en tiempo (mL)		12,0273	120	9,38	3,89	5,49	0,21295578	0	5	0	

2. Resultats tabulats assajos

2.1. Blancs i Preliminars

Resultats Obtinguts

t (min)	PCT_40_0_0_ON		PCT_40_10_0_OFF		PCT_40_10_0_ON		PCT_40_0_378_OFF	
	TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)
0	33,960		26,220		31,630	0,000	33,050	
5	32,670	-0,006	26,080	-0,056	31,410	0,000	29,410	1,128
10		-0,006		-0,050		0,001		1,474
15	33,960	-0,007	26,000	-0,045	31,600	-0,002	31,870	1,382
20		-0,005		-0,045		-0,001		1,348
25		-0,002		-0,038		-0,003		1,429
30	32,270	-0,002	25,370	-0,034	31,530	-0,003	32,720	1,436
45	32,070	0,002	26,080	-0,031	31,630	0,002	33,050	1,413
60	32,350	-0,009	25,490	-0,030	30,160	0,000	34,980	1,337
75	31,630	-0,013	26,210	-0,027	30,730	0,000	32,680	1,309
90	31,960	-0,004	26,220	-0,020	28,460	-0,002	33,030	1,280
105	31,700	-0,003	25,990	-0,015	30,080	-0,001	33,010	1,348
120	31,600	-0,012	25,860	-0,008	30,060	0,000	32,630	1,357
135								
150								

PCT_40_0_378_ON		PCT_40_10_378_OFF		PCT_40_10_378_ON_1		PCT_40_10_378_ON_2	
TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)
32,790		25,200		24,690		25,900	
32,630	1,264	21,880	0,869	21,800	0,968	21,610	0,948
	1,255		0,864		0,936		0,740
32,520	1,093	20,510	0,806	19,170	0,816	19,540	0,600
	1,312		0,749		0,629		0,462
	1,178		0,686		0,514		0,313
31,940	1,344	19,080	0,691	16,210	0,409	15,920	0,213
31,990	1,189	18,070	0,487	13,580	0,142	12,670	0,079
32,260	1,215	17,280	0,338	11,240	0,033	10,880	0,015
31,520	1,168	16,190	0,297	9,654	0,008	9,069	0,001
31,600	1,520	15,200	0,212	8,441	0,002	7,786	0,000
31,690	1,326	14,580	0,226	7,586	0,009	8,229	0,000
32,790	1,316	14,240	0,182	7,548	0,012	7,761	0,000

PCT_40_10_189_ON		PCT_40_5_189_ON		PCT_40_5_378_ON_1		PCT_40_5_378_ON_2	
TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)
24,810		25,600		24,760		27,220	
21,800	0,479	23,130	0,569	23,240	0,989	24,320	1,041
	0,444				1,052		0,903
19,070	0,297	21,750	0,510	21,010	0,972	22,290	0,882
	0,210		0,382		0,850		0,886
	0,147		0,359		0,751		0,789
16,080	0,096	18,530	0,318	17,400	0,682	19,680	0,673
13,750	0,021	16,010	0,153	14,230	0,406	17,260	0,511
12,420	0,002	13,420	0,037	11,920	0,203	13,660	0,248
11,740	0,005	11,500	0,011	10,180	0,107	11,390	0,128
11,110	0,001	10,290	0,011	8,435	0,054	9,231	0,063
11,320	0,003	10,120	0,012	7,173	0,037	8,150	0,022
10,990	0,000	9,646	0,002	6,942	0,010	7,788	0,017

PCT_40_5_378_ON_3		PCT_40_0_378_OFF_Ester		PCT_40_0_378_ON_Ester	
TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)	TOC	Abs (H2O2)
26,830		26,501		28,085	
24,350	0,844	26,501	1,272	28,085	1,250
	0,710		1,293		1,226
21,280	0,775	25,847	1,267	26,856	1,250
	0,697		1,310		1,164
	0,589		1,235		1,174
17,750	0,500	26,457	1,292	26,535	1,189
14,520	0,289	26,052	1,282	26,421	1,160
12,240	0,124	26,111	1,252	25,520	1,182
10,030	0,059	26,112	1,252	26,079	1,145
8,337	0,020	25,543	1,271	25,432	1,187
7,309	0,010	25,474	1,277	26,600	1,207
7,038	0,004	25,505	1,284	26,442	1,188
6,677	0,003				
6,549	0,004				

TOC/TOCo

t (min)	40_0_0_ON	40_10_0_OFF	40_10_0_ON	40_0_378 OFF	40_0_378_OFF_Ester	40_0_378 ON
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
5	0,962	0,995	0,993	0,890	1,000	0,995
15	1,000	0,992	0,999	0,964	0,975	0,992
30	0,950	0,968	0,997	0,990	0,998	0,974
45	0,944	0,995	1,000	1,000	0,983	0,976
60	0,953	0,972	0,954	1,058	0,985	0,984
75	0,931	1,000	0,972	0,989	0,985	0,961
90	0,941	1,000	0,900	0,999	0,964	0,964
105	0,933	0,991	0,951	0,999	0,961	0,966
120	0,931	0,986	0,940	0,987	0,962	1,000
135						
150						

40_0_378_ON_Ester	40_10_378_OFF	40_10_378_ON_1	40_10_378_ON_2	40_10_189_ON
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1,000	0,868	0,883	0,834	0,879
0,956	0,814	0,776	0,754	0,769
0,945	0,757	0,657	0,615	0,648
0,941	0,717	0,550	0,489	0,554
0,909	0,686	0,455	0,420	0,501
0,929	0,643	0,391	0,350	0,473
0,906	0,603	0,342	0,301	0,448
0,947	0,579	0,307	0,318	0,456
0,941	0,565	0,306	0,300	0,443

40_5_189_ON	40_5_378_ON_1	40_5_378_ON_2	40_5_378_ON_3
1,000	1,000	1,000	1,000
0,904	0,939	0,893	0,908
0,850	0,849	0,819	0,793
0,724	0,703	0,723	0,662
0,625	0,575	0,634	0,541
0,524	0,481	0,502	0,456
0,449	0,411	0,418	0,374
0,402	0,341	0,339	0,311
0,395	0,290	0,299	0,272
0,377	0,280	0,286	0,262
			0,249
			0,244

H₂O₂/H₂O₂o

t (min)	40_0_378 OFF	40_0_378_OFF_Ester	40_0_378 ON	40_0_378_ON_Ester	40_10_378_OFF
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,6064	0,6838	0,6795	0,6257	0,4671
10	0,7924	0,6951	0,6746	0,6429	0,4644
15	0,7429	0,6811	0,5875	0,6236	0,4333
20	0,7246	0,7042	0,7053	0,6354	0,4026
25	0,7682	0,6639	0,6332	0,6155	0,3688
30	0,7719	0,6945	0,7225	0,6429	0,3715
45	0,7596	0,6891	0,6429	0,6236	0,2618
60	0,7187	0,6730	0,6531	0,6354	0,1817
75	0,7037	0,6730	0,6279	0,6155	0,1597
90	0,6881	0,6832	0,8171	0,6381	0,1140
105	0,7246	0,6865	0,7128	0,6488	0,1215
120	0,7295	0,6902	0,7074	0,6386	0,0978
135					
150					

40_10_378_ON_1	40_10_378_ON_2	40_10_189_ON	40_5_189_ON
1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
0,5204	0,5096	0,4966	0,5899
0,5032	0,3978	0,4603	
0,4386	0,3225	0,3079	0,5287
0,3381	0,2484	0,2177	0,3960
0,2763	0,1683	0,1524	0,3722
0,2199	0,1145	0,0995	0,3297
0,0763	0,0425	0,0218	0,1586
0,0177	0,0081	0,0021	0,0384
0,0043	0,0005	0,0052	0,0114
0,0011	0,0000	0,0010	0,0114
0,0048	0,0000	0,0031	0,0124
0,0065	0,0000	0,0000	0,0021

40_5_378_ON_1	40_5_378_ON_2	40_5_378_ON_3
1,0000	1,0000	1,0000
0,5316	0,5596	0,4537
0,5655	0,4854	0,3817
0,5225	0,4741	0,4166
0,4569	0,4763	0,3747
0,4037	0,4241	0,3166
0,3666	0,3618	0,2688
0,2182	0,2747	0,1554
0,1091	0,1333	0,0667
0,0575	0,0688	0,0317
0,0290	0,0339	0,0108
0,0199	0,0118	0,0054
0,0054	0,0091	0,0022
		0,0016
		0,0022

2.2. Disseny Experimental 2² en estrella (dosificació)

Resultats Obtinguts

t (min)	%ini=20_tini=10 (1)		%ini=20_tini=10 (2)		%ini=20_tini=10 (3)		%ini=20_tini=10 (4)	
	TOC	H2O2	TOC	H2O2	TOC	H2O2	TOC	H2O2
0	28,950		30,300		26,296		25,370	
5	26,050	0,189	26,950	0,219	25,556	0,241	23,160	0,185
10		0,166		0,191		0,209		0,120
15	24,840	0,136	26,020	0,136	24,876	0,187	20,980	0,094
20		0,103		0,108		0,146		0,072
25		0,071		0,075		0,106		0,038
30	23,320	0,045	23,130	0,062	21,686	0,078	19,730	0,022
45	20,880	0,185	19,850	0,168	20,126	0,253	16,690	0,145
60	18,070	0,303	18,710	0,307	16,456	0,343	13,860	0,247
75	14,020	0,307	16,240	0,311	13,526	0,428	11,560	0,642
90	12,100	0,180	12,300	0,190	10,236	0,267	9,746	0,380
105	9,980	0,073	9,806	0,098	6,756	0,161	7,931	0,197
120	9,680	0,038	9,698	0,043	6,256	0,091	6,161	0,115
135							5,746	0,063
150							5,134	0,039

%ini=20_tini=10 (5)		%ini=30_tini=20 (1)		%ini=30_tini=20 (2)		%ini=30_tini=0 (1)		%ini=30_tini=0 (2)	
TOC	H2O2	TOC	H2O2	TOC	H2O2	TOC	H2O2	TOC	H2O2
27,310		33,990		30,360		33,930		29,380	
26,170	0,199	29,950	0,336	29,130	0,399	33,120	0,376	27,480	0,302
	0,143		0,314		0,364		0,418		0,256
23,790	0,113	29,090	0,245	28,250	0,283		0,340	25,950	0,228
	0,079		0,216		0,245		0,289		0,176
	0,057		0,200		0,216		0,284		0,146
21,020	0,031	26,180	0,152	25,960	0,167	30,180	0,283	22,110	0,147
16,190	0,215	23,800	0,082	23,470	0,087	28,460	0,413	18,040	0,219
13,810	0,252	20,340	0,208	20,490	0,169	25,640	0,557	15,110	0,305
12,220	0,647	17,840	0,301	18,200	0,260	22,380	0,754	12,780	0,334
9,399	0,426	13,930	0,253	14,830	0,470	19,840	0,502	11,140	0,253
8,149	0,197	12,340	0,456	12,700	0,265	17,200	0,365	9,493	0,139
7,752	0,110	10,790	0,309	10,151	0,108	16,090	0,218	8,831	0,080
6,539	0,063			9,827	0,038			7,723	0,039
6,367	0,040			9,544	0,011			7,535	0,019

%ini=10_tini=20		%ini=10_tini=0		%ini=5,86_tini=10		%ini=20_tini=24	
TOC	H2O2	TOC	H2O2	TOC	H2O2	TOC	H2O2
36,380		30,500		31,490		26,360	
34,900	0,134	30,270	0,132	31,350	0,068	24,000	0,152
	0,123		0,113		0,063		0,131
34,880	0,130	29,770	0,132	30,900	0,066	22,780	0,099
	0,125		0,127		0,064		0,065
	0,158		0,171		0,056		0,036
32,910	0,228	29,110	0,257	30,360	0,082	20,330	0,025
33,130	0,384	27,810	0,435	30,710	0,407	19,520	0,004
28,910	0,575	25,510	0,600	29,330	0,720	15,750	0,180
27,350	0,720	23,690	0,536	28,220	1,075	13,030	0,283
23,730	0,673	20,990	0,360	26,900	1,019	11,250	0,268
20,400	0,522	18,160	0,346	24,380	0,914	9,226	0,415
19,090	0,374	15,650	0,324	21,770	0,670	7,704	0,226

%ini=34,14_tini=10 (1)		%ini=34,14_tini=10 (2)		%ini=20_tini=0 (1)		%ini=20_tini=0 (2)	
TOC	H2O2	TOC	H2O2	TOC	H2O2	TOC	H2O2
25,820		29,160		25,150		25,230	
24,170	0,418	27,000	0,344	23,500	0,194	23,500	0,171
	0,334		0,310		0,150		0,140
22,810	0,284	25,290	0,267	22,280	0,101	21,750	0,093
	0,265		0,215		0,083		0,063
	0,220		0,177		0,101		0,069
20,170	0,168	22,500	0,115	20,010	0,142	18,770	0,121
16,980	0,204	19,490	0,132	17,020	0,255	15,530	0,280
15,080	0,236	16,810	0,211	14,490	0,314	13,270	0,331
12,180	0,236	13,590	0,595	11,850	0,472	11,260	0,444
10,680	0,461	11,980	0,343	9,697	0,241	9,388	0,255
9,267	0,263	9,396	0,204	7,953	0,120	6,533	0,204
7,713	0,130	7,346	0,118	6,656	0,050	5,924	0,075
		6,877	0,063			5,378	0,035
		6,830	0,038			4,770	0,022

TOC/TOCo

t (min)	%ini=20_tini=10 (1)	%ini=20_tini=10 (2)	%ini=20_tini=10 (3)	%ini=20_tini=10 (4)
0	1,000	1,000	1,000	1,000
5	0,899	0,889	0,972	0,913
15	0,858	0,859	0,946	0,827
30	0,806	0,763	0,825	0,778
45	0,721	0,655	0,765	0,658
60	0,624	0,617	0,626	0,546
75	0,484	0,536	0,514	0,456
90	0,418	0,406	0,389	0,384
105	0,345	0,324	0,257	0,313
120	0,334	0,320	0,238	0,243
135				0,226
150				0,202

%ini=20_tini=10 (5)	%ini=30_tini=20 (1)	%ini=30_tini=20 (2)	%ini=30_tini=0 (1)	%ini=30_tini=0 (2)
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,958	0,881	0,959	0,976	0,935
0,871	0,856	0,931	---	0,883
0,770	0,770	0,855	0,889	0,753
0,593	0,700	0,773	0,839	0,614
0,506	0,598	0,675	0,756	0,514
0,447	0,525	0,599	0,660	0,435
0,344	0,410	0,488	0,585	0,379
0,298	0,363	0,418	0,507	0,323
0,284	0,317	0,350	0,474	0,301
0,239		0,324		0,263
0,233		0,314		0,256

%ini=10_tini=20	%ini=10_tini=0	%ini=5,86_tini=10	%ini=20_tini=24
1,000	1,000	1,000	1,000
0,959	0,992	0,996	0,910
0,959	0,976	0,981	0,864
0,905	0,954	0,964	0,771
0,911	0,912	0,975	0,741
0,795	0,836	0,931	0,597
0,752	0,777	0,896	0,494
0,652	0,688	0,854	0,427
0,561	0,595	0,774	0,350
0,525	0,513	0,691	0,292

%ini=34,14_tini=10 (1)	%ini=34,14_tini=10 (2)	%ini=20_tini=0 (1)	%ini=20_tini=0 (2)
1,000	1,000	1,000	1,000
0,936	0,926	0,934	0,931
0,883	0,867	0,886	0,862
0,781	0,772	0,796	0,744
0,658	0,668	0,677	0,616
0,584	0,576	0,576	0,526
0,472	0,466	0,471	0,446
0,414	0,411	0,386	0,372
0,359	0,322	0,316	0,259
0,299	0,252	0,265	0,235
	0,236		0,213
	0,234		0,189

H₂O₂/H₂O₂o

t (min)	%ini=20_tini=10 (1)	%ini=20_tini=10 (2)	%ini=20_tini=10 (3)	%ini=20_tini=10 (4)
0	0,2000	0,2000	0,2000	0,2000
5	0,1016	0,1177	0,1296	0,0994
10	0,0892	0,1027	0,1123	0,0645
15	0,0731	0,0731	0,1005	0,0505
20	0,0554	0,0581	0,0785	0,0387
25	0,0382	0,0403	0,057	0,0204
30	0,0242	0,0333	0,0419	0,0118
45	0,0994	0,0903	0,1360	0,0779
60	0,1629	0,1650	0,1844	0,1328
75	0,1650	0,1672	0,2301	0,3451
90	0,0968	0,1021	0,1435	0,2043
105	0,0392	0,0527	0,0865	0,1059
120	0,0204	0,0231	0,0489	0,0618
135				0,0339
150				0,0210

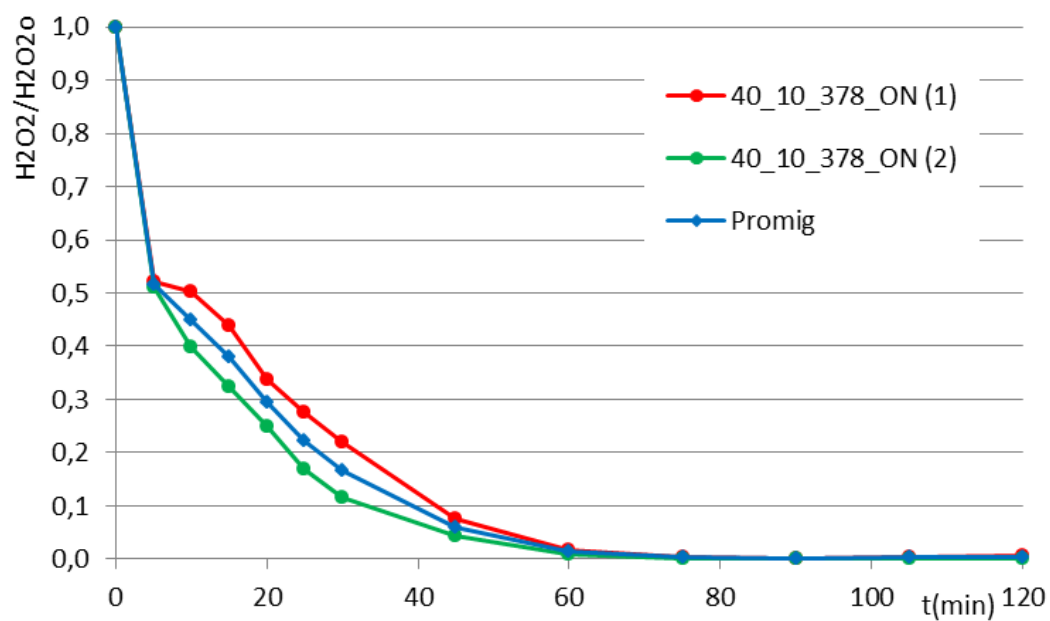
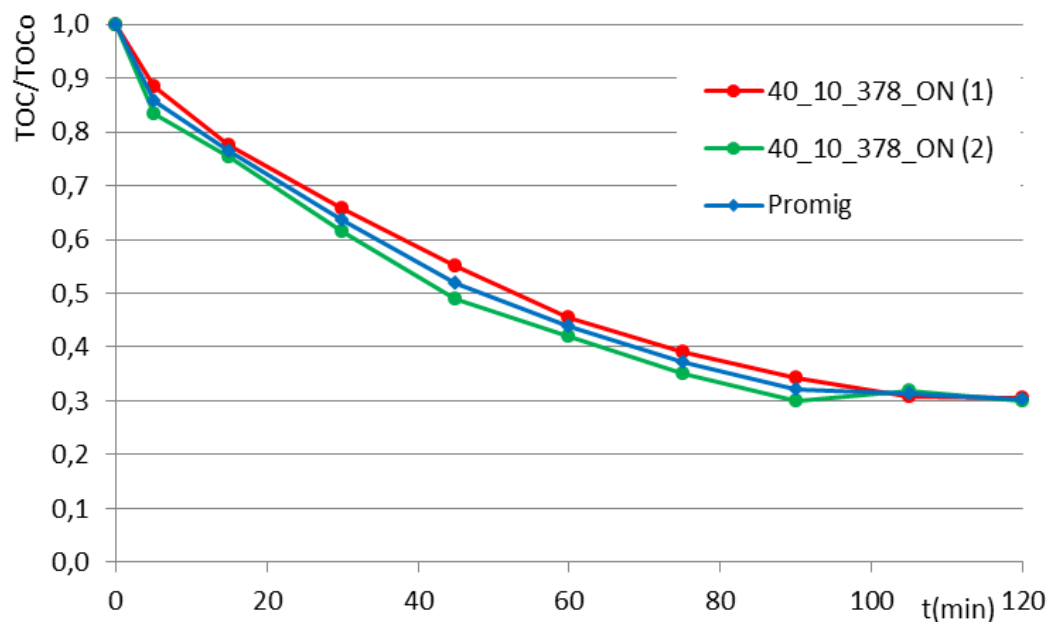
%ini=20_tini=10 (5)	%ini=30_tini=20 (1)	%ini=30_tini=20 (2)	%ini=30_tini=0 (1)	%ini=30_tini=0 (2)
0,2000	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000
0,1070	0,1806	0,2145	0,2021	0,1623
0,0769	0,1688	0,1957	0,2247	0,1376
0,0607	0,1317	0,1521	0,1828	0,1226
0,0425	0,1161	0,1317	0,1554	0,0946
0,0306	0,1075	0,1161	0,1527	0,0785
0,0167	0,0817	0,0898	0,1521	0,0790
0,1156	0,0441	0,0468	0,2220	0,1177
0,1355	0,1118	0,0908	0,2994	0,1640
0,3478	0,1618	0,1398	0,4053	0,1795
0,2290	0,1360	0,2527	0,2699	0,1360
0,1059	0,2451	0,1425	0,1892	0,0747
0,0591	0,1661	0,0581	0,1172	0,0430
0,0339		0,0204		0,0210
0,0215		0,0059		0,0102

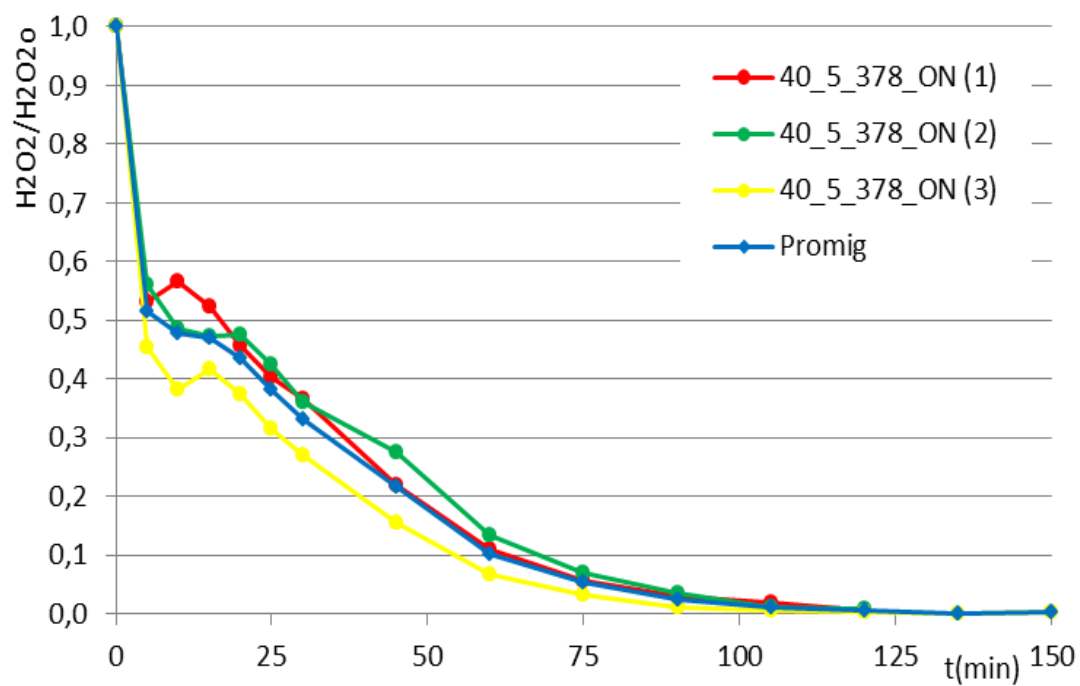
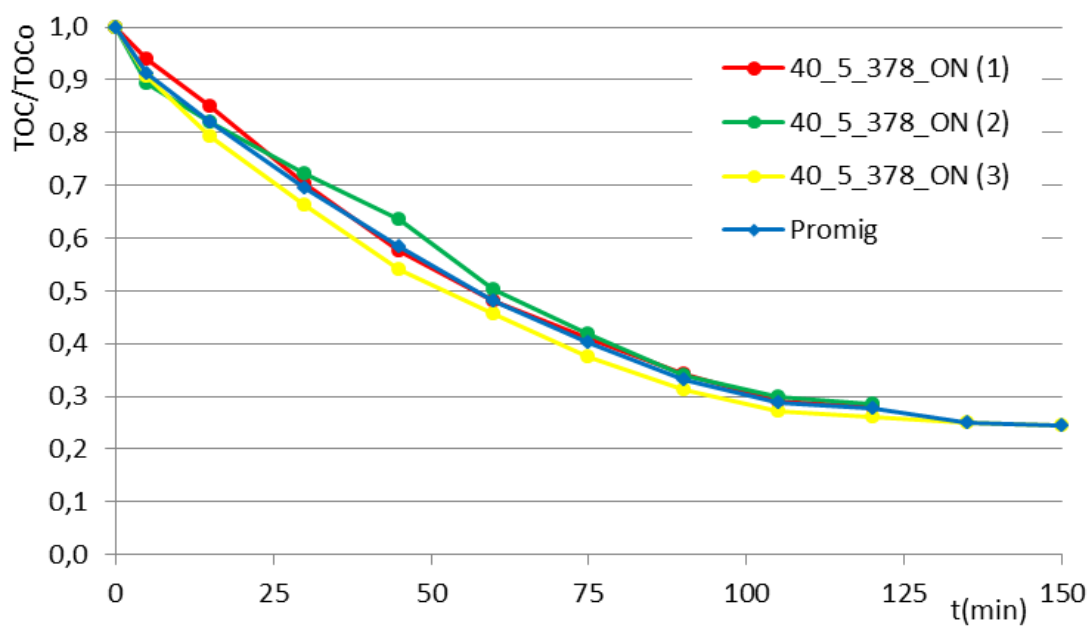
%ini=10_tini=20	%ini=10_tini=0	%ini=5,86_tini=10	%ini=20_tini=24
0,1000	0,1000	0,0586	0,2000
0,0720	0,0710	0,0366	0,0817
0,0661	0,0607	0,0339	0,0704
0,0699	0,0710	0,0355	0,0532
0,0672	0,0683	0,0344	0,0349
0,0849	0,0919	0,0301	0,0194
0,1226	0,1382	0,0441	0,0134
0,2064	0,2338	0,2188	0,0022
0,3091	0,3225	0,3870	0,0968
0,3870	0,2881	0,5779	0,1521
0,3618	0,1935	0,5478	0,1441
0,2806	0,1860	0,4913	0,2231
0,2010	0,1742	0,3602	0,1215

%ini=34,14_tini=10 (1)	%ini=34,14_tini=10 (2)	%ini=20_tini=0 (1)	%ini=20_tini=0 (2)
0,3414	0,3414	0,2000	0,2000
0,2247	0,1849	0,1043	0,0919
0,1795	0,1666	0,0806	0,0753
0,1527	0,1435	0,0543	0,0500
0,1425	0,1156	0,0446	0,0339
0,1183	0,0951	0,0543	0,0371
0,0903	0,0618	0,0763	0,0650
0,1097	0,0710	0,1371	0,1505
0,1269	0,1134	0,1688	0,1779
0,1269	0,3198	0,2537	0,2387
0,2478	0,1844	0,1296	0,1371
0,1414	0,1097	0,0645	0,1097
0,0699	0,0634	0,0269	0,0403
	0,0339		0,0188
	0,0204		0,0118

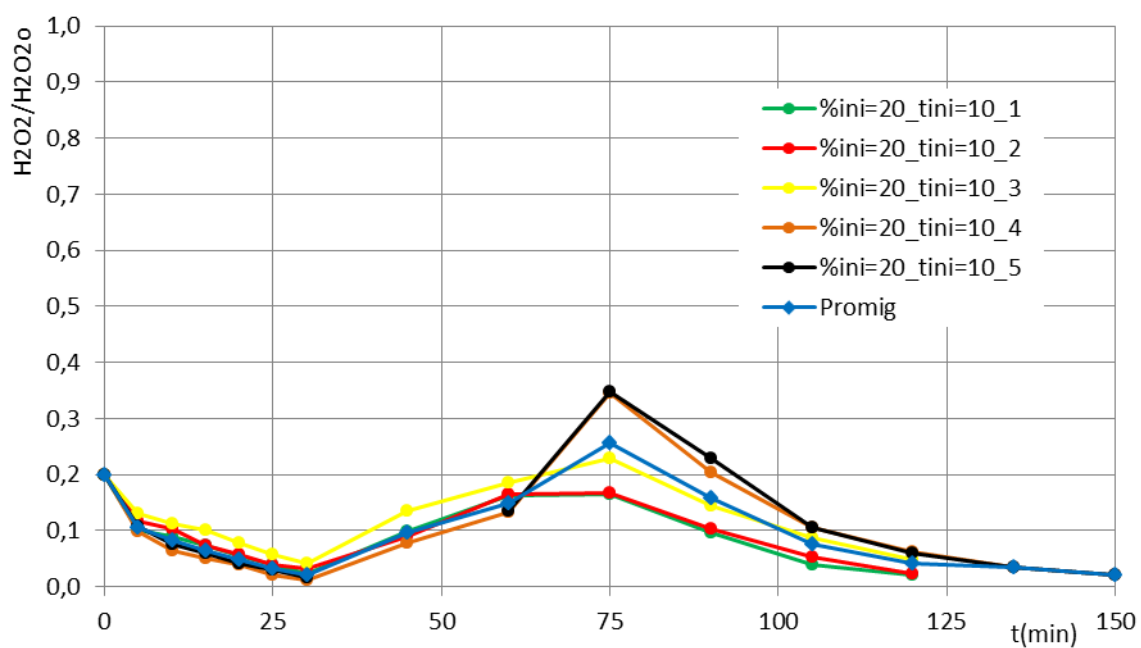
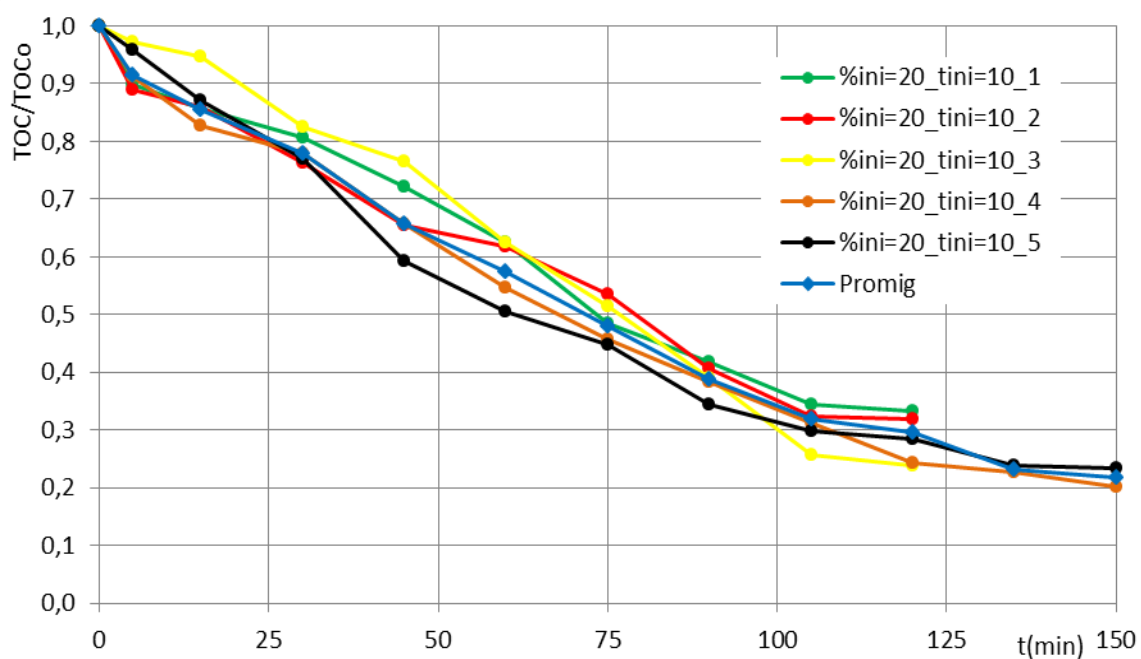
3. Gràfiques assajos duplicats

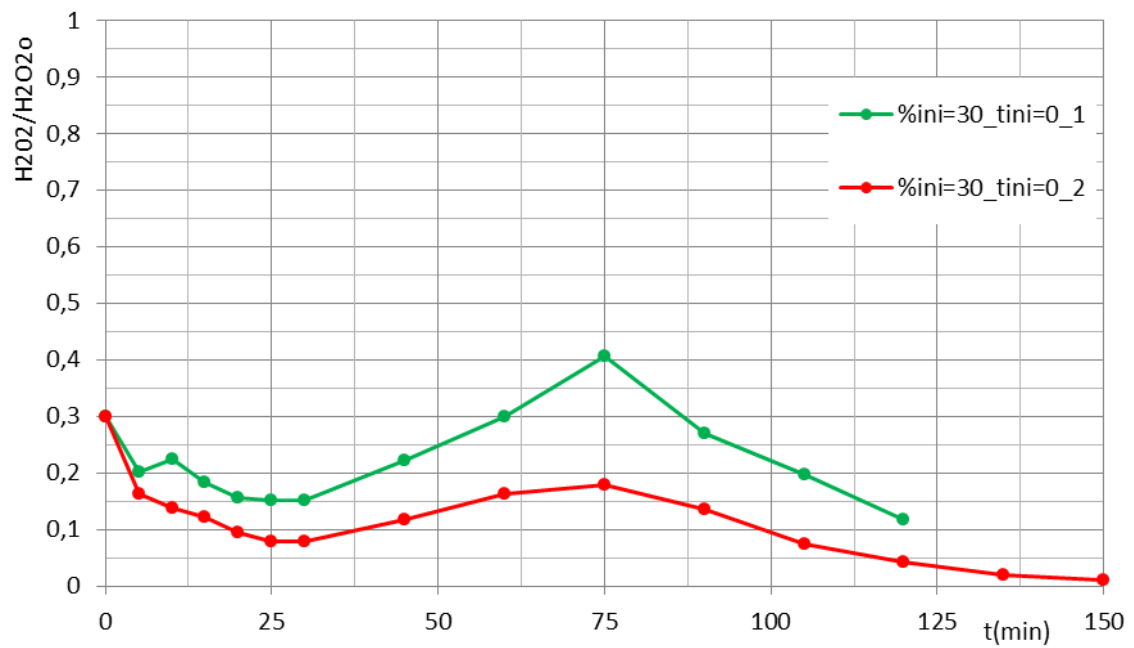
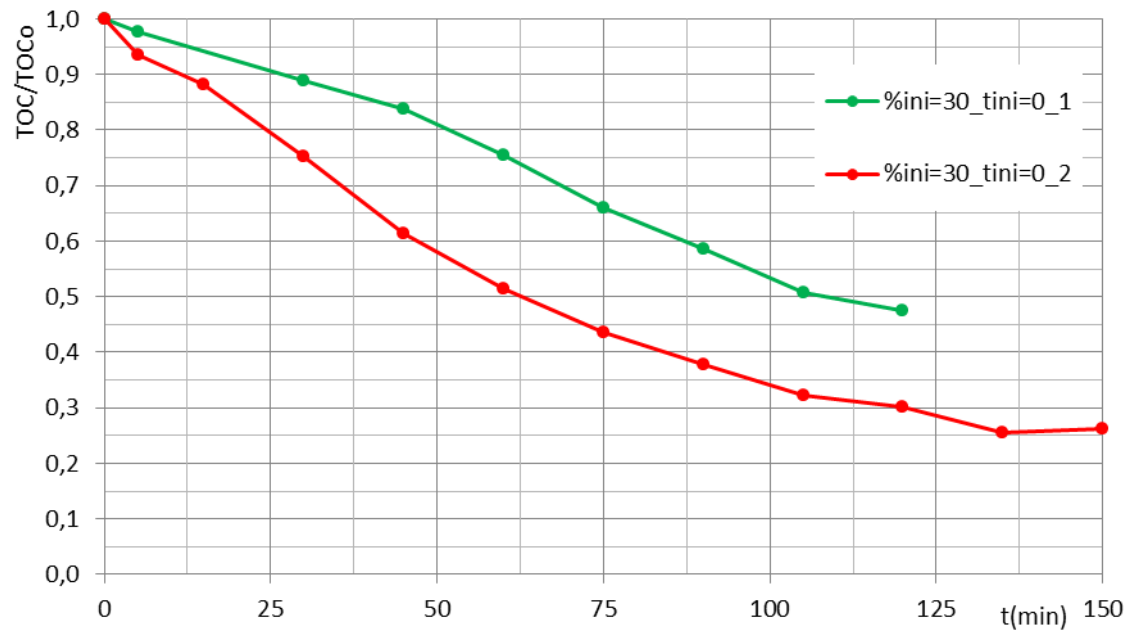
3.1. Blancs i Preliminars



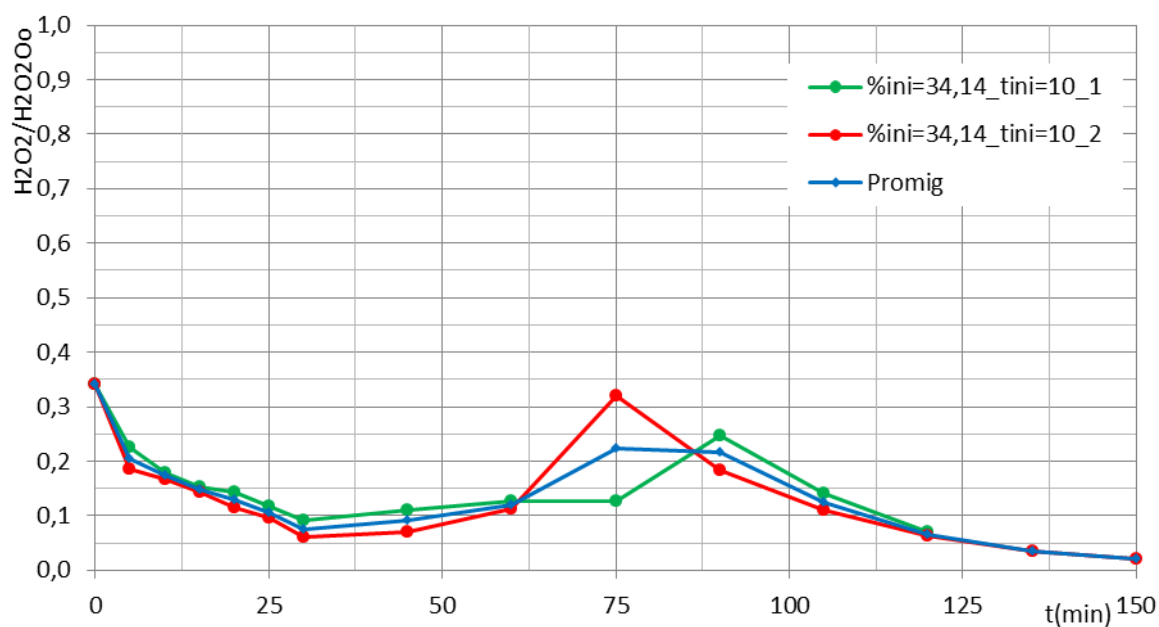
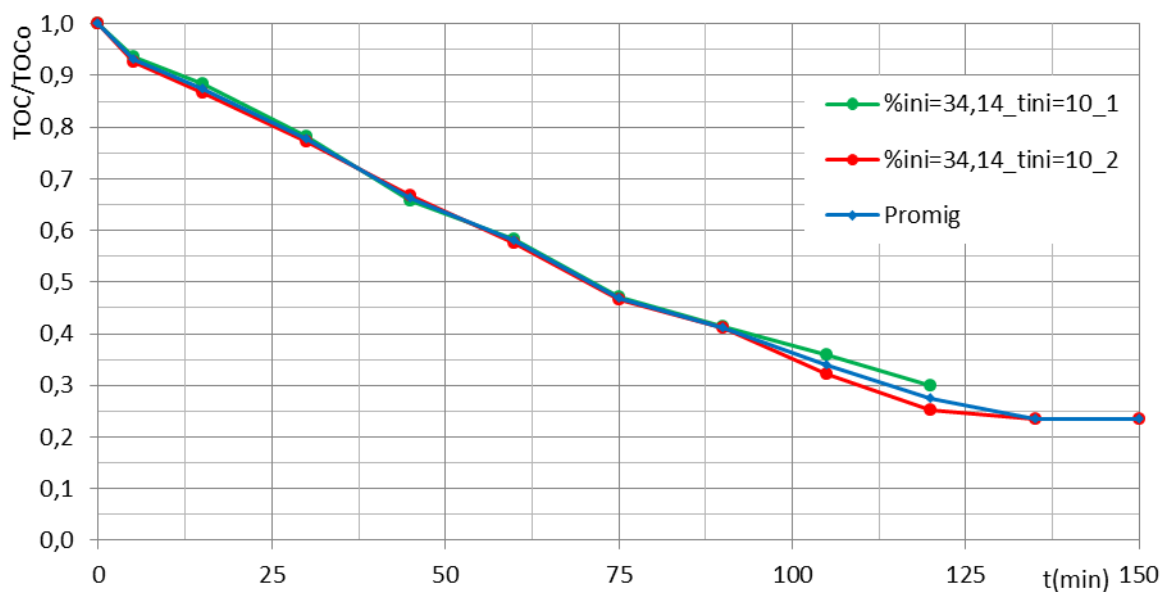


3.2. Disseny experimental 2^2 en estrella (dosificació)

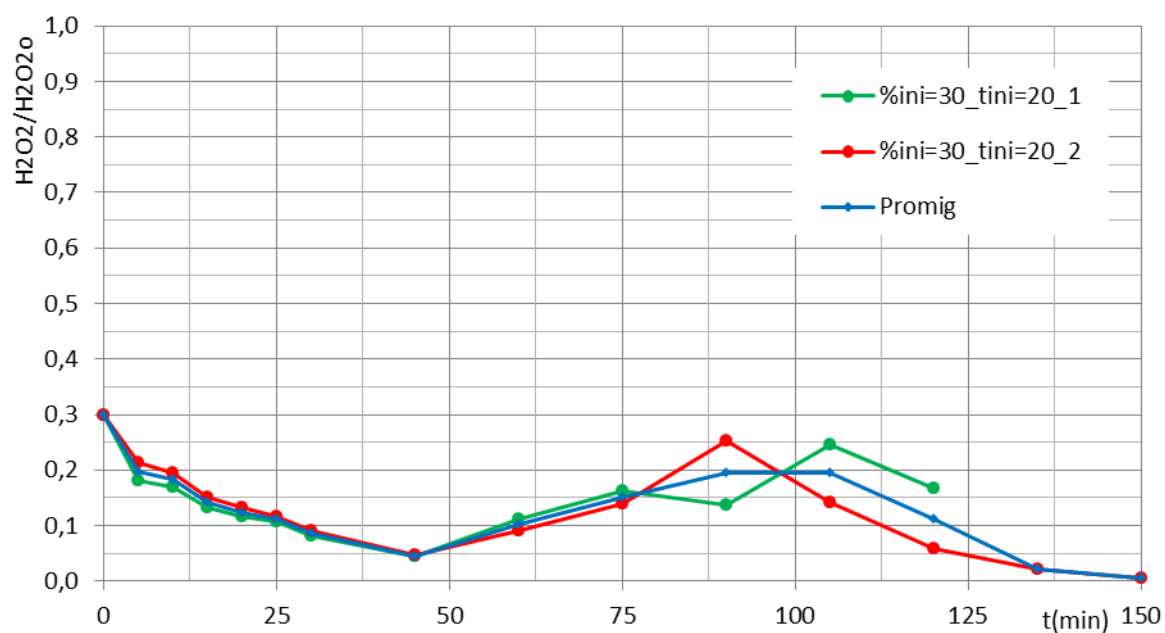
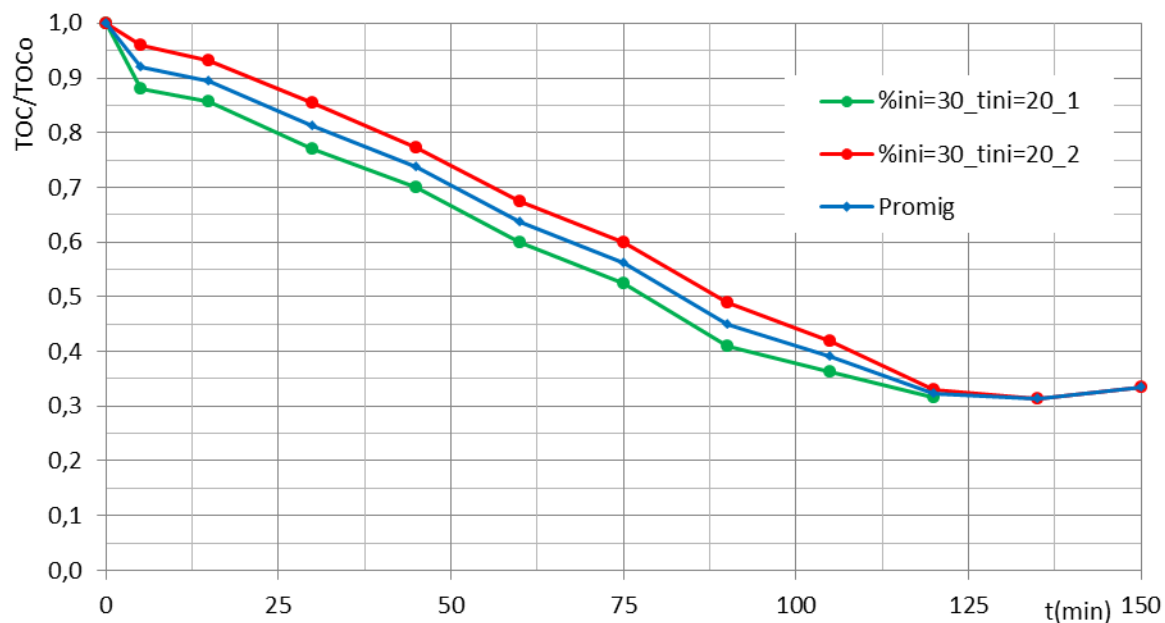




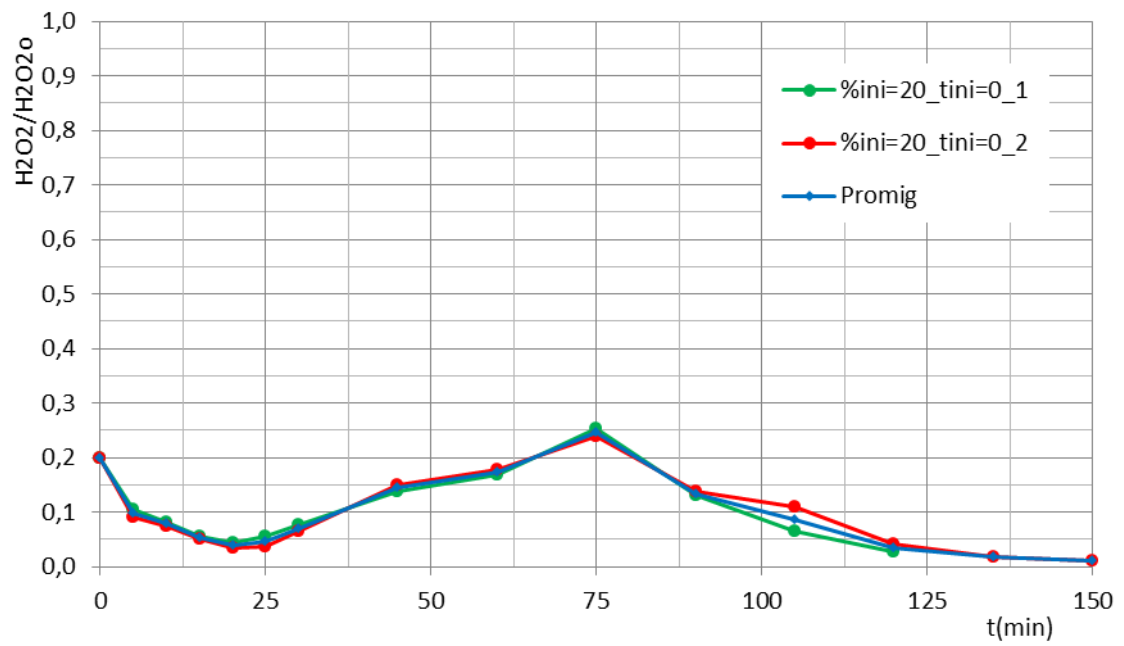
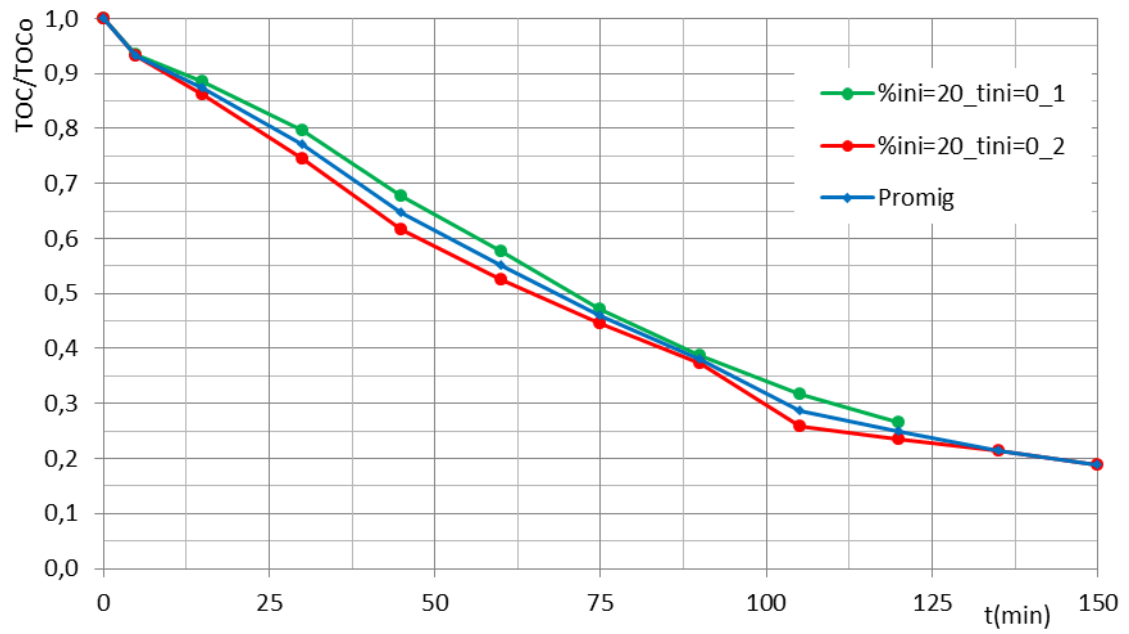
* Aquestes dos últimes gràfiques representen l'assaig on s'ha detectat un problema i ha estat explicat al punt 4.1. Estudi de la llum UV rebuda pel sensor.



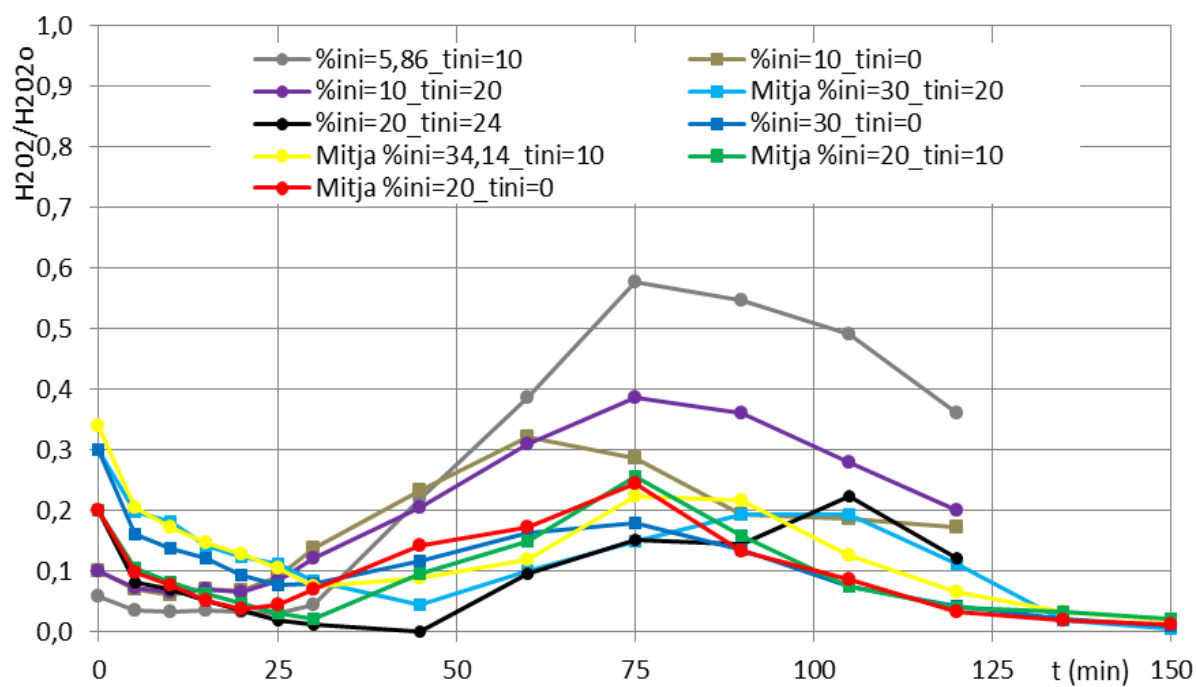
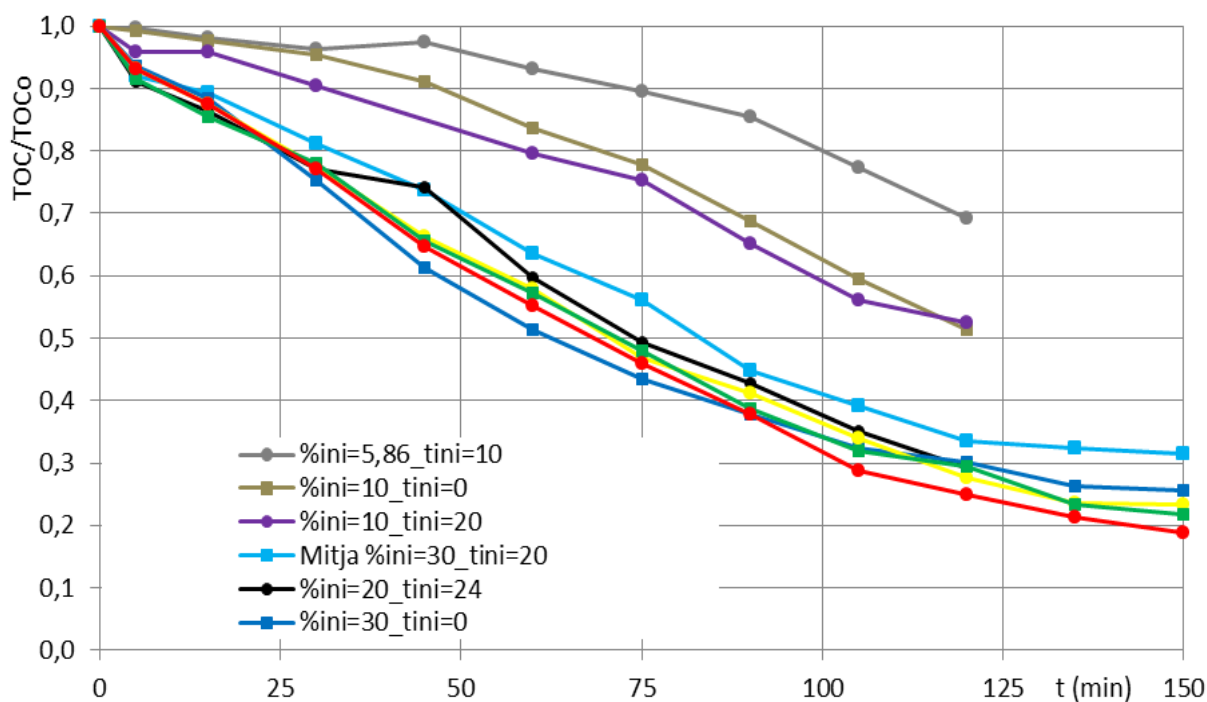
* En la anterior gràfica, la figura verda presenta un retard en fer succionar el peròxid que queda a la sonda un cop passats els 60 min de dosificació (causa retard: error humà). Aquest procés és explicat al procediment de la planta pilot al apartat 3.1. Planta Pilot.



* En la anterior gràfica, la figura verda presenta un retard en fer succionar el peròxid que queda a la sonda un cop passats els 60 min de dosificació (causa retard: error humà). Aquest procés és explicat al procediment de la planta pilot al apartat 3.1. Planta Pilot.



4. Gràfiques comparació assajos dosif. (sense barres d'error)



5. Diferents models empírics per a predir la reducció del TOC

El programa *minitab* permet extreure models de predicció segons uns factors, en aquest cas per a la reducció del TOC amb els factors %ini i t_{ini}. Aquests apareixen ordenats de pitjor a millor capacitat de predicció. No obstant això, el millor d'ells és el que apareix a la memòria. L'equació per a la predicció apareix al final de cada model subratllada amb groc.

1 LINEAL+INTERACTION . Response Surface Regression: TOC reduction versus %ini; t ini

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	1549,98	516,66	3,02	0,103
Linear	2	1540,98	770,49	4,50	0,055
%ini	1	1475,05	1475,05	8,62	0,022
t ini	1	65,93	65,93	0,39	0,555
2-Way Interaction	1	9,00	9,00	0,05	0,825
%ini*t ini	1	9,00	9,00	0,05	0,825
Error	7	1198,45	171,21		
Lack-of-Fit	5	1193,64	238,73	99,33	0,010
Pure Error	2	4,81	2,40		
Total	10	2748,43			

Model Summary

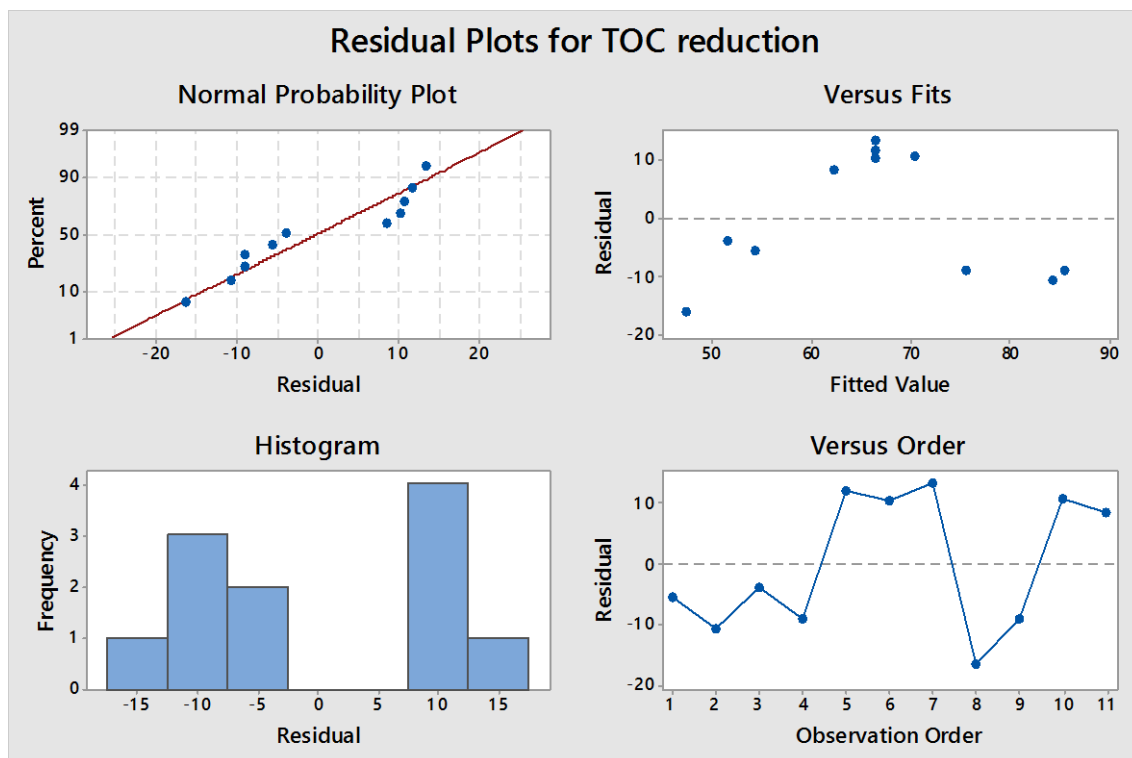
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
13,0846	56,40%	37,71%	0,00%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		66,41	3,95	16,83	0,000	
%ini	27,16	13,58	4,63	2,94	0,022	1,00
t ini	-5,74	-2,87	4,63	-0,62	0,555	1,00
%ini*t ini	-3,00	-1,50	6,54	-0,23	0,825	1,00

Regression Equation in Uncoded Units

TOC reduction = 39,1 + 1,508 %ini + 0,01 t ini - 0,0150 %ini*t ini



Model 1

2 LINEAL. Response Surface Regression: TOC reduction versus %ini; t ini

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	2	1540,98	770,49	5,10	0,037
Linear	2	1540,98	770,49	5,10	0,037
%ini	1	1475,05	1475,05	9,77	0,014
t ini	1	65,93	65,93	0,44	0,527
Error	8	1207,45	150,93		
Lack-of-Fit	6	1202,64	200,44	83,40	0,012
Pure Error	2	4,81	2,40		
Total	10	2748,43			

Model Summary

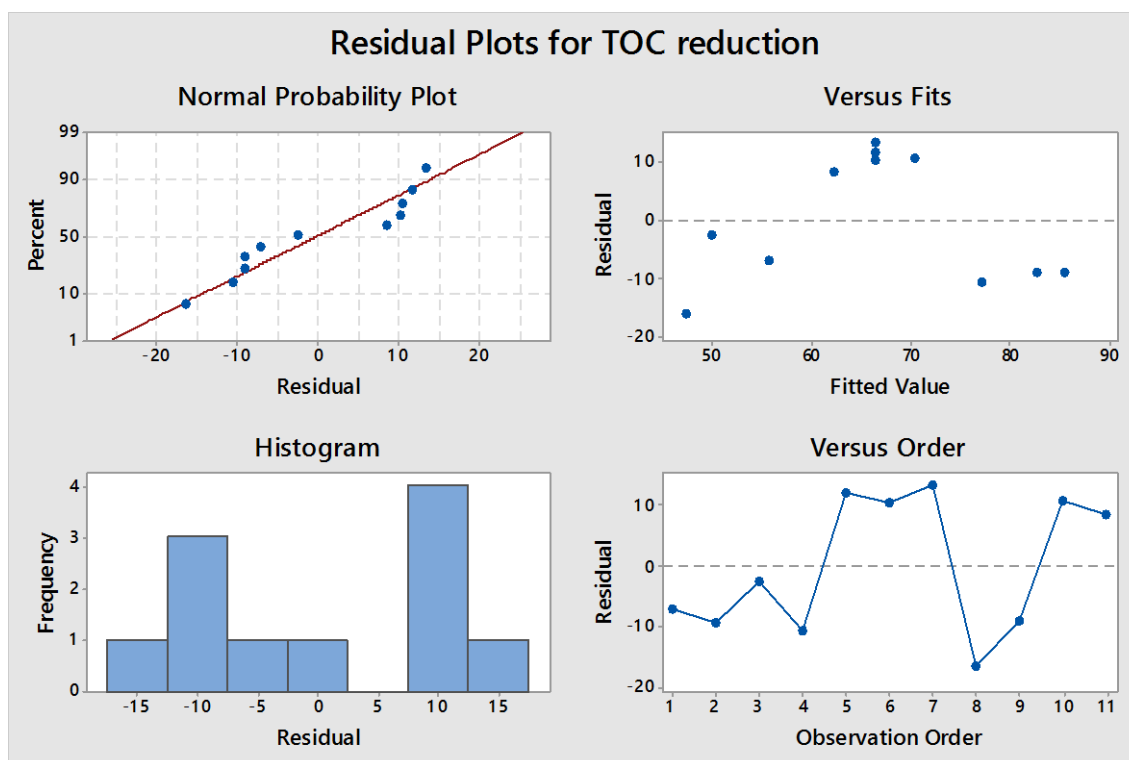
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
12,2854	56,07%	45,08%	15,72%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		66,41	3,70	17,93	0,000	
%ini	27,16	13,58	4,34	3,13	0,014	1,00
t ini	-5,74	-2,87	4,34	-0,66	0,527	1,00

Regression Equation in Uncoded Units

$$\text{TOC reduction} = 42,1 + 1,358 \%ini - 0,287 t \text{ ini}$$



Model 2

3 FULL SQUARE. Response Surface Regression: TOC reduction versus %ini; t ini

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	2619,55	523,91	20,33	0,002
Linear	2	1540,98	770,49	29,89	0,002
%ini	1	1475,05	1475,05	57,22	0,001
t ini	1	65,93	65,93	2,56	0,171
Square	2	1069,57	534,78	20,75	0,004
%ini*%ini	1	1056,68	1056,68	40,99	0,001
t ini*t ini	1	37,56	37,56	1,46	0,281
2-Way Interaction	1	9,00	9,00	0,35	0,580
%ini*t ini	1	9,00	9,00	0,35	0,580
Error	5	128,88	25,78		
Lack-of-Fit	3	124,08	41,36	17,21	0,055
Pure Error	2	4,81	2,40		
Total	10	2748,43			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
5,07705	95,31%	90,62%	67,50%

Coded Coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		78,23	2,93	26,69	0,000	
%ini	27,16	13,58	1,80	7,56	0,001	1,00
t ini	-5,74	-2,87	1,80	-1,60	0,171	1,00
%ini*%ini	-27,36	-13,68	2,14	-6,40	0,001	1,09
t ini*t ini	-5,16	-2,58	2,14	-1,21	0,281	1,09
%ini*t ini	-3,00	-1,50	2,54	-0,59	0,580	1,00

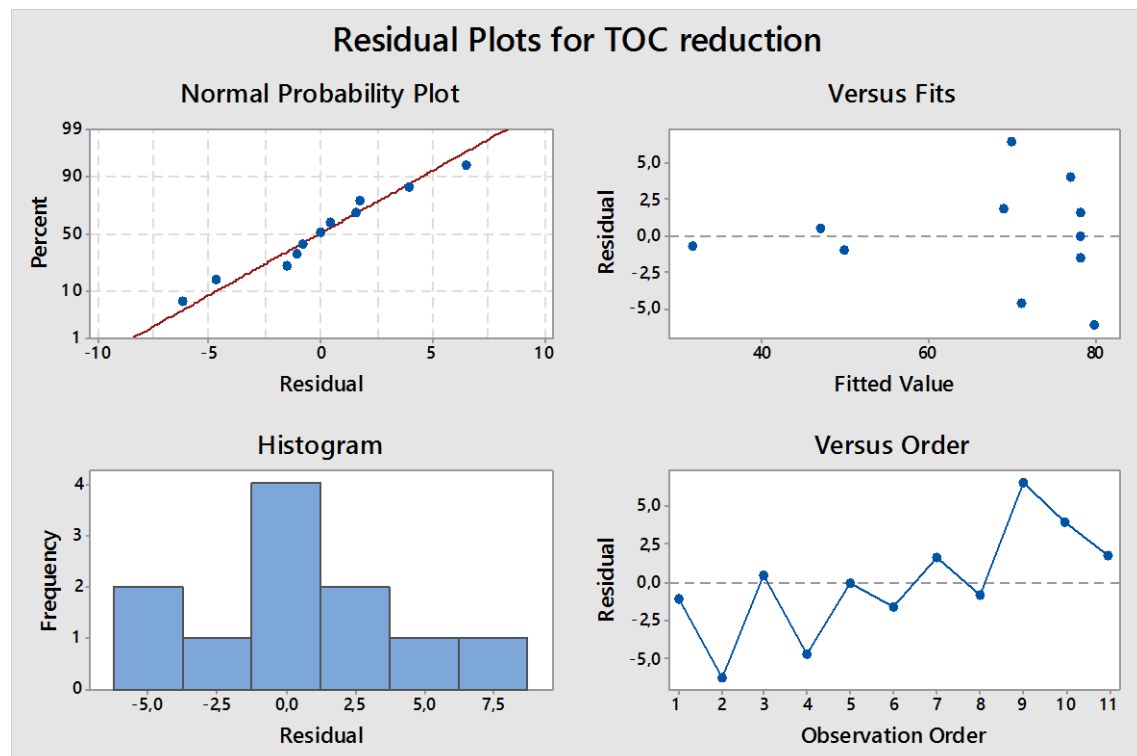
Regression Equation in Uncoded Units

$$\text{TOC reduction} = -6,35 + 6,980 \%ini + 0,529 t \text{ ini} - 0,1368 \%ini*\%ini - 0,0258 t \text{ ini}*t \text{ ini} - 0,0150 \%ini*t \text{ ini}$$

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	TOC reduction	Fit	Resid	Std Resid	
2	73,70	79,92	-6,22	-2,00	R
9	76,60	70,08	6,52	2,10	R

R Large residual











Model 3

6. Fitxes de seguretat

6.1. Fitxa de seguretat del paracetamol

Fichas Internacionales de Seguridad Química

PARACETAMOL			ICSC: 1330 Noviembre 2008
CAS: RTECS: CE / EINECS:	103-90-2 AE4200000 203-157-5	Acetaminofen 4'-Hidroxiacetanilida p-Acetilaminofenol N-(4-Hidroxifenil) acetamida $C_8H_9NO_2$ / $HOC_6H_4NHCOCH_3$ Masa molecular: 151.2	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible.	Evitar las llamas.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua pulverizada o dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN			
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA DISPERSIÓN DEL POLVO!	
Inhalación	Tos.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio y reposo.
Piel		Guantes de protección.	Aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
Ojos	Enrojecimiento.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad).
Ingestión		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Dar a beber uno o dos vasos de agua.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Protección personal: filtro para partículas adaptado a la concentración de la sustancia en aire. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente hermético. Si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente.		Clasificación GHS Atención Puede provocar daños en el hígado y riñones tras exposiciones prolongadas o repetidas en caso de ingestión. Tóxico para los organismos acuáticos.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
		Medidas para contener el efluente de extinción de incendios. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.	
<div>Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2009</div> <div><div></div><div></div></div>			









VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

PARACETAMOL		ICSC: 1330
DATOS IMPORTANTES		
ESTADO FÍSICO; ASPECTO Cristales incoloros o polvo cristalino. LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV no establecido. MAK no establecido.	VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por ingestión. RIESGO DE INHALACIÓN Puede alcanzarse rápidamente una concentración molesta de partículas suspendidas en el aire. EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA La sustancia puede afectar a los riñones y al hígado, dando lugar a alteraciones funcionales, cuando se ingiere.	
PROPIEDADES FÍSICAS		
Punto de ebullición: >500°C Punto de fusión: 169-170°C Densidad: 1.3 g/cm³ Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 1.4 (moderada) Densidad relativa de vapor (aire = 1): 5.2	Temperatura de autoignición: 540°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 15 - ? Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.49	
DATOS AMBIENTALES		
La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos. Se aconseja firmemente impedir que el producto químico se incorpore al ambiente.		
NOTAS		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
NOTA LEGAL	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.	
© IPCS, CE 2009		

6.2. Fitxa de seguretat del peròxid d'hidrogen

Fichas Internacionales de Seguridad Química

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN SOLUCIÓN >60%			ICSC: 0164 Abril 2000
CAS: RTECS: NU: CE Índice Anexo I: CE / EINECS:	7722-84-1 Ver Notas 2015 008-003-00-9 231-765-0	Hidroperóxido Dióxido de hidrógeno Dióxido de dihidrógeno Agua oxigenada H ₂ O ₂ Masa molecular: 34.0	 
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. La sustancia puede prender materiales combustibles. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	NO poner en contacto con agentes combustibles o reductores. NO poner en contacto con superficies calientes.	En caso de incendio en el entorno: agua en grandes cantidades, pulverización con agua.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión en contacto con calor o catalizadores metálicos.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Dolor de garganta. Tos. Vértigo. Dolor de cabeza. Náuseas. Jadeo.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Corrosivo. Manchas blancas. Enrojecimiento. Quemaduras cutáneas. Dolor.	Guantes de protección. Traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Corrosivo. Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa. Quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor de garganta. Dolor abdominal. Distensión abdominal. Náuseas. Vómitos.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Ventilar. Eliminar el líquido derramado con agua abundante. NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. (Protección personal: traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración).		Material especial. Clasificación UE Símbolo: O, C R: 5-8-20/22-35 S: (1/2-)17-26-28-36/37/39-45 Nota: B Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 5.1 Riesgos Subsidiarios de las NU: 8 Grupo de Envasado NU: I	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-51S2015 Código NFPA: H 2; F 0; R 3; OX		Separado de sustancias combustibles y reductoras, alimentos y piensos, bases fuertes, metales. Mantener en lugar fresco. Mantener en la oscuridad. Almacenar en contenedor con un sistema de venteo. Almacenar solamente si está estabilizado.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea @ CE, IPCS, 2005			
<div><div>IPCS International Programme on Chemical Safety</div><div></div></div>			

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN SOLUCIÓN >60% ICSC: 0164	
DATOS IMPORTANTES	
ESTADO FÍSICO; ASPECTO Líquido incoloro.	VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.
PELIGROS QUÍMICOS La sustancia se descompone al calentarla suavemente o bajo la influencia de la luz, produciendo oxígeno, que aumenta el peligro de incendio. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores causando peligro de incendio o explosión particularmente en presencia de metales. Ataca a muchas sustancias orgánicas, ej. textiles y papel.	RIESGO DE INHALACIÓN Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.
LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 1 ppm (como TWA), A3 (ACGIH 2004). MAK: 0.5 ppm, 7.1 mg/m ³ . Categoría de limitación de pico: I(1). Cancerígeno: categoría 4, Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2005).	EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia es corrosiva para los ojos y la piel. El vapor irrita el tracto respiratorio. La ingestión de esta sustancia puede producir burbujas de oxígeno (embolia) en la sangre, dando lugar a shock.
	EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA Los pulmones pueden resultar afectados por la inhalación de concentraciones altas. La sustancia puede afectar al cabello, dando lugar a decoloración.
PROPIEDADES FÍSICAS	
Punto de ebullición: 141°C (90%), 125°C (70%) Punto de fusión: -11°C (90%), -39°C (70%) Densidad relativa (agua = 1): 1.4 (90%), 1.3 (70%) Solubilidad en agua: miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 0.2 (90%), 0.1 (70%) Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1	Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.0 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -1.36
DATOS AMBIENTALES	
La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.	
NOTAS	
Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio). RTECS MX900000 se refiere a solución >90%; MX0887000 se refiere a solución >30%. Otros números NU: 2014 (disolución acuosa al 20-60% de peróxido de hidrógeno): clase de peligro 5.1, riesgo subsidiario 8, grupo de envasado II; 2984 (disolución acuosa al 8-20% de peróxido de hidrógeno): clase de peligro 5.1, grupo de envasado III. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2005: ver Límites de exposición, Clasificación UE, Respuesta de Emergencia.	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: 1 ppm; 1,4 mg/m ³	
NOTA LEGAL	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.
©IPCS, CE 2005	

6.3. Fitxa de seguretat del sulfat de ferro (II) heptahidratat



Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 1/7
fecha de impresión 14.04.2015
Revisión: 14.04.2015
Número de versión 4

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

- 1.1 Identificador del producto
- Nombre comercial: sulfato de hierro (II), heptahidrato
- Número del artículo: A1359
- Número CAS: 7782-63-0
- Número CE: 231-753-5
- Número de clasificación: 026-003-01-4
- Número de registro 01-2119513203-57-XXXX
- 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados
No existen más datos relevantes disponibles.
- Utilización del producto / de la elaboración
Análisis farmacéutico
Laboratory chemical
- 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad
- Fabricante/distribuidor:
AppliChem GmbH
Ottoweg 4
D-64291 Darmstadt
Tel.: +49 (0)6151 93570
msds@appliChem.com
- Área de información: Abteilung Qualitätskontrolle / Dep. Quality Control
- 1.4 Teléfono de emergencia:
+49(0)6151 93570 (während der normalen Geschäftszeiten / Inside normal business hours)

SECCIÓN 2: Identificación de los peligros

- 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla
- Clasificación con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008
Acute Tox. 4 H302 Nocivo en caso de ingestión.
Skin Irrit. 2 H315 Provoca irritación cutánea.
Eye Irrit. 2 H319 Provoca irritación ocular grave.
- Clasificación con arreglo a la Directiva 67/548/CEE o Directiva 1999/45/CE
Xn; Nocivo
R22: Nocivo por ingestión.
Xi; Irritante
R36/38: Irrita los ojos y la piel.
- 2.2 Elementos de la etiqueta
- Etiquetado con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008
La sustancia se ha clasificado y etiquetado de conformidad con el reglamento CLP.

(se continua en página 2)

ES

Ficha de datos de seguridad

según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 2/1

fecha de impresión 14.04.2015

Revisión: 14.04.2015

Número de versión 4

Nombre comercial: sulfato de hierro (II), heptahidrato

(se continua en página 1)

- Pictogramas de peligro



GHS07

- Palabra de advertencia Atención

- Componentes peligrosos a indicar en el etiquetaje:

sulfato de hierro (II), heptahidrato

- Indicaciones de peligro

H302 Nocivo en caso de ingestión.

H315 Provoca irritación cutánea.

H319 Provoca irritación ocular grave.

- Consejos de prudencia

P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

- 2.3 Otros peligros

- Resultados de la valoración PBT y mPmB

- PBT: No aplicable.

- mPmB: No aplicable.

SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

- 3.1 Caracterización química: Sustancias

- Denominación N° CAS

7782-63-0 sulfato de hierro (II), heptahidrato

- Número(s) de identificación

- Número CE: 231-753-5

- Número de clasificación: 026-003-01-4

SECCIÓN 4: Primeros auxilios

- 4.1 Descripción de los primeros auxilios

- Instrucciones generales: Quitar de inmediato toda prenda contaminada con el producto.

- En caso de inhalación del producto: Suministrar aire fresco. En caso de trastornos, consultar al médico.

- En caso de contacto con la piel:

Lavar inmediatamente con agua.

En caso de irritaciones continuas de la piel, consultar un médico.

- En caso de con los ojos:

Limpiar los ojos abiertos durante varios minutos con agua corriente.

Recurrir a un médico inmediatamente.

- En caso de ingestión:

Enjuagar la boca.

Hacer beber agua (máximo 2 vasos).

Consultar inmediatamente un médico.

- 4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados No existen más datos relevantes disponibles.

- 4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

No existen más datos relevantes disponibles.

SECCIÓN 5: Medidas de lucha contra incendios

- 5.1 Medios de extinción

- Sustancias extintoras apropiadas: Combatir los incendios con medidas adaptados al ambiente circundante.

(se continua en página 3)

ES

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 3/7

fecha de impresión 14.04.2015

Revisión: 14.04.2015

Número de versión 4

Nombre comercial: sulfato de hierro (II), heptahidrato

(se continua en página 2)

- **5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**
Incombustible.
Posible formación de gases tóxicos en caso de calentamiento o incendio.
Durante un incendio pueden liberarse:
óxidos de azufre (SO₂, SO₃)
- **5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**
Equipo especial de protección: Llevar puesto un aparato de respiración autónomo.
- **Indicaciones adicionales**
Los restos de incendio así como el agua de extinción contaminada deben desecharse de acuerdo con las normativas vigentes.
Precipitar los vapores emergentes con agua.

SECCIÓN 6: Medidas en caso de vertido accidental

- **6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**
Evitar la formación de polvo.
No inhalar el polvo.
Evitar el contacto con la sustancia.
Asegurarse de que haya suficiente ventilación.
- **6.2 Precauciones relativas al medio ambiente:**
Evitar que penetre en la canalización /aguas de superficie /agua subterráneas.
- **6.3 Métodos y material de contención y de limpieza:**
Recoger mecánicamente.
Aclarar después.
Evacuar el material recogido según las normativas vigentes.
- **6.4 Referencia a otras secciones**
Ver capítulo 7 para mayor información sobre una manipulación segura.
Ver capítulo 8 para mayor información sobre el equipo personal de protección.
Para mayor información sobre cómo desechar el producto, ver capítulo 13.

SECCIÓN 7: Manipulación y almacenamiento

- **7.1 Precauciones para una manipulación segura** No se requieren medidas especiales.
- **Prevención de incendios y explosiones:** No se requieren medidas especiales.
- **7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**
Almacenamiento:
Exigencias con respecto al almacén y los recipientes: No se requieren medidas especiales.
Normas en caso de un almacenamiento conjunto: No es necesario.
Indicaciones adicionales sobre las condiciones de almacenamiento:
Mantener el recipiente cerrado herméticamente.
El recipiente solamente debe abrirse con un sistema de aspiración local.
Almacenar bajo llave o con acceso permitido solamente a profesionales o personal autorizado.
Temperatura de almacenamiento recomendada: 15-25 °C
Clase de almacenamiento: 10-13
- **7.3 Usos específicos finales** No existen más datos relevantes disponibles.

*

SECCIÓN 8: Controles de exposición/protección individual

- **Instrucciones adicionales para el acondicionamiento de instalaciones técnicas:**
Sin datos adicionales, ver punto 7.

(se continua en página 4)

ES

Ficha de datos de seguridad

según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 4/7

fecha de impresión 14.04.2015

Revisión: 14.04.2015

Número de versión 4

Nombre comercial: sulfato de hierro (II), heptahidrato

(se continua en página 3)

8.1 Parámetros de control

Componentes con valores límite admisibles que deben controlarse en el puesto de trabajo:

7782-63-0 sulfato de hierro (II), heptahidrato

LEP Valor de larga duración: 1 mg/m³
c, como Fe

DNEL

7782-63-0 sulfato de hierro (II), heptahidrato

Oral	Long-term - systemic effects, general population	0,29 mg/kg (-)
Dermal	Long term - systemic effects, general population	0,29 mg/kg (-)
	Long-term - systemic effects, worker	0,57 mg/kg (-)
Inhalatorio	Long-term - systemic effects, general population	0,5 mg/m ³ (-)
	Long-term - systemic effects, worker	2,01 mg/m ³ (-)

PNEC

7782-63-0 sulfato de hierro (II), heptahidrato

Aquatic compartment - sediment in freshwater	49,5 mg/kg (-)
Sewage treatment plant	500 mg/L (-)
Terrestrial compartment - soil	55 mg/kg (-)

Indicaciones adicionales: Como base se han utilizado las listas vigentes en el momento de la elaboración.

8.2 Controles de la exposición

Equipo de protección individual:

Medidas generales de protección e higiene:

Mantener alejado de alimentos, bebidas y alimentos para animales.

Quitarse de inmediato la ropa ensuciada o impregnada.

Lavarse las manos antes de las pausas y al final del trabajo.

Evitar el contacto con los ojos y la piel.

Protección respiratoria:

Protección respiratoria necesaria en presencia de polvo.

Filtro P2

Protección de manos:



Guantes de protección

El material del guante deberá ser impermeable y resistente al producto / sustancia / preparado.

Selección del material de los guantes en función de los tiempos de rotura, grado de permeabilidad y degradación.

Material de los guantes

La elección del guante adecuado no depende únicamente del material, sino también de otras características de calidad, que pueden variar de un fabricante a otro.

Tiempo de penetración del material de los guantes

El tiempo de resistencia a la penetración exacto deberá ser pedido al fabricante de los guantes. Este tiempo debe ser respetado.

Para el contacto permanente son adecuados los guantes compuestos por los siguientes materiales:

Caucho nitrílico

Espesor recomendada: $\geq 0,11$ mmValor de permeación: Nivel ≥ 480 min

Para protegerse contra salpicaduras son adecuados los guantes compuestos por los siguientes materiales:

Caucho nitrílico

Espesor recomendada: $\geq 0,11$ mmValor de permeación: Nivel ≥ 480 min

Protección de ojos: Gafas de protección

(se continua en página 5)

ES

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 3/7

fecha de impresión 14.04.2015

Revisión: 14.04.2015

Número de versión 4

Nombre comercial: sulfato de hierro (II), heptahidrato

(se continua en página 4)

Protección del cuerpo:

Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa.

SECCIÓN 9: Propiedades físicas y químicas

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

Datos generales

Aspecto:

Forma: Sólido
Color: Verde claro
Olor: Inodoro

valor pH a 20 °C: 3 - 4

Cambio de estado

Punto de fusión /campo de fusión: Indeterminado.
Punto de ebullición /campo de ebullición: Indeterminado.

Punto de inflamación: No aplicable.

Peligro de explosión: El producto no es explosivo.

Límites de explosión:

Inferior: No determinado.
Superior: No determinado.

Presión de vapor: No aplicable.

Densidad a 20 °C: 1,89 g/cm³

Densidad a granel a 20 °C: 600 kg/m³

Solubilidad en / miscibilidad con agua a 20 °C: 380 g/l

Viscosidad:

Dinámica: No aplicable.
Cinemática: No aplicable.

Concentración del disolvente:

Disolventes orgánicos: 0,0 %
VOC (CE) 0,00 %

Contenido de cuerpos sólidos: 100,0 %

9.2 Información adicional No existen más datos relevantes disponibles.

SECCIÓN 10: Estabilidad y reactividad

10.1 Reactividad

10.2 Estabilidad química

Descomposición térmica / condiciones que deben evitarse: Humedad

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

No se conocen reacciones peligrosas.

Reacciona con oxidantes fuertes.

Reacciona con álcalis fuertes.

10.4 Condiciones que deben evitarse No existen más datos relevantes disponibles.

10.5 Materiales incompatibles: No existen más datos relevantes disponibles.

10.6 Productos de descomposición peligrosos: En caso de incendio: Véase capítulo 5.

ES

(se continua en página 6)

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

pagina: 0//

fecha de impresión 14.04.2015

Revisión: 14.04.2015

Número de versión 4

Nombre comercial: sulfato de hierro (II), heptahidrato

(se continua en página 5)

*

SECCIÓN 11: Información toxicológica

- 11.1 Información sobre los efectos toxicológicos
- Toxicidad aguda:
- Valores LD/LC50 (dosis letal /dosis letal = 50%) relevantes para la clasificación:

Componente tipo valor especie

7782-63-0 sulfato de hierro (II), heptahidrato

Oral LD50 1520 mg/kg (mouse)

1389 mg/kg (rat)

- Efecto estimulante primario:
- en la piel: Irrita la piel y las mucosas.
- en el ojo: Produce irritaciones.
- Tras inhalación Irrita la piel y las mucosas.
- Sensibilización: No se conoce ningún efecto sensibilizante.

SECCIÓN 12: Información ecológica

- 12.2 Persistencia y degradabilidad
Los métodos para determinación de la biodegradabilidad no son aplicables para sustancias inorgánicas.
- 12.3 Potencial de bioacumulación No existen más datos relevantes disponibles.
- 12.4 Movilidad en el suelo No existen más datos relevantes disponibles.
- Indicaciones medioambientales adicionales:
- Indicaciones generales:
Nivel de riesgo para el agua 1 (autoclasiificación): escasamente peligroso para el agua
No incorporar a suelos ni acuíferos.
- 12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB
- PBT: No aplicable.
- mPmB: No aplicable.
- 12.6 Otros efectos adversos No existen más datos relevantes disponibles.

SECCIÓN 13: Consideraciones relativas a la eliminación

- 13.1 Métodos para el tratamiento de residuos
- Recomendación:
Los productos químicos han de eliminarse siguiendo las normativas nacionales
No debe desecharse con la basura doméstica. No debe llegar al alcantarillado.
- Embalajes sin limpiar:
- Recomendación:
Eliminar conforme a las disposiciones oficiales.
Los embalajes que no se pueden limpiar, deben desecharse de la misma manera que la sustancia.

SECCIÓN 14: Información relativa al transporte

- 14.1 Número UN
- ADR, ADN, IMDG, IATA *suprimido*
- 14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas
- ADR, ADN, IMDG, IATA *suprimido*
- 14.3 Clase(s) de peligro para el transporte
- ADR, ADN, IMDG, IATA
- Clase *suprimido*

(se continua en página 7)

ES

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 7/7

fecha de impresión 14.04.2015

Revisión: 14.04.2015

Número de versión 4

Nombre comercial: sulfato de hierro (II), heptahidrato

(se continua en página 6)

· 14.4 Grupo de embalaje	
· ADR, IMDG, IATA	suprimido
· 14.5 Peligros para el medio ambiente:	No aplicable.
· 14.6 Precauciones particulares para los usuarios	No aplicable.
· 14.7 Transporte a granel con arreglo al anexo II del Convenio Marpol 73/78 y del Código IBC	No aplicable.
· Transporte/datos adicionales:	No se considera un producto peligroso según las disposiciones mencionadas más arriba.
· "Reglamentación Modelo" de la UNECE:	-

SECCIÓN 15: Información reglamentaria

- 15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla
No existen más datos relevantes disponibles.
- 15.2 Evaluación de la seguridad química: Una evaluación de la seguridad química no se ha llevado a cabo.

SECCIÓN 16: Otra información

Los datos se fundan en el estado actual de nuestros conocimientos, pero no constituyen garantía alguna de cualidades del producto y no generan ninguna relación jurídica contractual.

- Persona de contacto: Abteilung Qualitätskontrolle / Dept. Quality Control
- Interlocutor: Hr. / Mr. Th. Stöckle
- Abreviaturas y acrónimos:
RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Regulations Concerning the International Transport of Dangerous Goods by Rail)
ICAO: International Civil Aviation Organisation
ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)
IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods
IATA: International Air Transport Association
GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)
VOC: Volatile Organic Compounds (USA, EU)
DNEL: Derived No-Effect Level (REACH)
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)
LC50: Lethal concentration, 50 percent
LD50: Lethal dose, 50 percent
Acute Tox. 4: Acute toxicity, Hazard Category 4
Skin Irrit. 2: Skin corrosion/irritation, Hazard Category 2
Eye Irrit. 2: Serious eye damage/eye irritation, Hazard Category 2
- * Datos modificados en relación a la versión anterior

ES

6.4. Fitxa de seguretat del metavanadat amònic

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1907/2006

Versión 4.1 Fecha de revisión 01.07.2011

Fecha de Impresión 04.10.2011

ENERGIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O LA MEZCLA Y DE LA SOCIEDAD O LA EMPRESA**1.1 Identificadores del producto**

Nombre del producto : Ammonium metavanadate

Referencia : 573884

Marca : Aldrich

No. CAS : 7803-55-6

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridadCompañía : Sigma-Aldrich
3050 Spruce Street
SAINT LOUIS MO 63103
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : (314) 776-6555

2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS**2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla**

Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Toxicidad aguda, Oral (Categoría 3)

Toxicidad aguda, Inhalación (Categoría 1)

Iritación cutánea (Categoría 2)

Iritación ocular (Categoría 2)

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3)

Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE

Tóxico por ingestión. Muy tóxico por Inhalación. Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Pictograma



Palabra de advertencia : Peligro

Indicación(es) de peligro

H301

Tóxico en caso de ingestión.

H315

Provoca irritación cutánea.

H319

Provoca irritación ocular grave.

H330

Mortal en caso de inhalación.

H335

Puede irritar las vías respiratorias.

Declaración(es) de prudencia

P260

No respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol.

P284

Llevar equipo de protección respiratoria.

Aldrich - 573884

Página 1 de 7

P301 + P310 EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.
P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
P310 Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.

Declaración Suplementaria del Peligro ninguno(a)

De acuerdo con la Directiva Europea 67/548/CEE, y sus enmiendas.

Símbolo(s) de peligrosidad



Frase(s) - R

R25

Tóxico por ingestión.

R26

Muy tóxico por Inhalación.

R36/37/38

Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.

Frase(s) - S

S26

En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.

S36/37/39

Úsense Indumentaria y guantes adecuados y protección para los ojos/la cara.

S45

En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstrese la etiqueta).

2.3 Otros Peligros - ninguno(a)

3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

3.1 Sustancias

Sinónimos

: Ammonium trioxovanadate
Ammonium (meta)vanadate

Fórmula

: H_4NO_3V

Peso molecular

: 116,98 g/mol

Componente		Concentración
Ammonium trioxovanadate		
No. CAS	7803-55-6	-
No. CE	232-261-3	

4. PRIMEROS AUXILIOS

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

Si es Inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Llevar al afectado en seguida a un hospital. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

Si es tragado

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Dolor de cabeza, Temblores, Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente
sin datos disponibles

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

5.1 Medios de extinción

Medios de extinción apropiados

Usar medidas de extinción que sean apropiadas a las circunstancias del local y a sus alrededores.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Amoníaco, óxidos de nitrógeno (NOx), Óxidos de vanadio/vanadio

óxidos de nitrógeno (NOx), Óxidos de azufre, Óxidos de boro/boro, Óxidos de vanadio/vanadio

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

5.4 Otros datos

El producto no arde por sí mismo.

6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Usar protección respiratoria. Evite la formación de polvo. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Evacuar el personal a zonas seguras. Evitar respirar el polvo.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza

Recoger y preparar la eliminación sin originar polvo. Limpiar y traspalar. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

6.4 Referencia a otras secciones

Para eliminación de desechos ver sección 13.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

7.1 Precauciones para una manipulación segura

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvo y aerosoles.

Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo.

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

Sensible a la humedad.

7.3 Usos específicos finales

sin datos disponibles

8.

CONTROLES DE EXPOSICIÓN/ PROTECCIÓN INDIVIDUAL

8.1

Parámetros de control

Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

8.2

Controles de la exposición

Controles técnicos apropiados

Evitar el contacto con la piel, ojos y ropa. Lávense las manos antes de los descansos e inmediatamente después de manipular la sustancia.

Protección personal

Protección de los ojos/ la cara

Caretas de protección y gafas de seguridad. Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser controlados antes de la utilización. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

Protección Corporal

Traje de protección completo contra productos químicos. El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son apropiados, usar un respirador que cubra toda la cara tipo N100 (EEUU) o tipo P3 (EN 143) y cartuchos de respuesta para controles de Ingeniería. Si el respirador es la única protección, usar un respirador suministrado que cubra toda la cara Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

9.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

9.1

Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

a)

Aspecto

Estado físico: polvo

b)

Olor

sin datos disponibles

c)

Umbral olfativo

sin datos disponibles

d)

pH

sin datos disponibles

e)

Punto de fusión/ punto de congelación

sin datos disponibles

f)

Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición

sin datos disponibles

g)

Punto de inflamación

no aplicable

h)

Tasa de evaporación

sin datos disponibles

i)

Inflamabilidad (sólido, gas)

sin datos disponibles

j)

Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos

sin datos disponibles

k)	Presión de vapor	sin datos disponibles
l)	Densidad de vapor	sin datos disponibles
m)	Densidad relativa	2,32 g/cm ³ a 25 °C
n)	Solubilidad en agua	sin datos disponibles
o)	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	sin datos disponibles
p)	Temperatura de auto- inflamación	sin datos disponibles
q)	Temperatura de descomposición	sin datos disponibles
r)	Viscosidad	sin datos disponibles
s)	Propiedades explosivas	sin datos disponibles
t)	Propiedades comburentes	sin datos disponibles
9.2	Otra Información de seguridad	sin datos disponibles
<hr/>		
10.	ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD	
10.1	Reactividad	sin datos disponibles
10.2	Estabilidad química	sin datos disponibles
10.3	Posibilidad de reacciones peligrosas	sin datos disponibles
10.4	Condiciones que deben evitarse	sin datos disponibles
10.5	Materiales Incompatibles	Ácidos fuertes y agentes oxidantes
10.6	Productos de descomposición peligrosos	Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles
<hr/>		
11.	INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA	
11.1	Información sobre los efectos tóxicos	
	Toxicidad aguda	
	DL50 Oral - rata - 58,1 mg/kg	
	CL50 Inhalación - rata - 4 h - 7,8 µg/l	
	DL50 Cutáneo - rata - 2.102 mg/kg	
	DL50 Intraperitoneal - rata - 18 mg/kg	
	DL50 Subcutáneo - rata - 23 mg/kg	
	Corrosión o Irritación cutáneas	
	sin datos disponibles	
	Lesiones o Irritación ocular graves	
	sin datos disponibles	
	Sensibilización respiratoria o cutánea	
	sin datos disponibles	

Mutagenicidad en células germinales

Se han observado efectos mutagénicos en experimentos de laboratorio.

Genotoxicidad In vitro - Humanos - linfocito
test de micronúcleo

Genotoxicidad In vitro - Humanos - linfocito
daño en ADN

Genotoxicidad In vitro - Humanos - linfocito
Intercambio de cromátides

Carcinogenicidad

IARC: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.

Toxicidad para la reproducción

Toxicidad para la reproducción - Hamster - Intraperitoneal

Efectos sobre la Fertilidad: Mortalidad postimplantación: (p.e.: nº total de Implantaciones muertas o reabsorbidas por nº total de Implantaciones) Efectos sobre el Feto o Embrión: Muerte fetal

Toxicidad para el desarrollo - Hamster - Intraplacentar

Anormalidades Específicas del Desarrollo: Sistema musculoesquelético

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

Inhalación - Puede irritar las vías respiratorias.

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas
sin datos disponibles

Peligro de aspiración

sin datos disponibles

Efectos potenciales sobre la salud

Inhalación	Puede ser mortal si se respira. Provoca una irritación del tracto respiratorio.
Ingestión	Tóxico si se ingiere.
Piel	Puede ser nocivo si es absorbido por la piel. Provoca irritaciones de la piel.
Ojos	Provoca irritación ocular grave.

Signos y Síntomas de la Exposición

Dolor de cabeza, Temblores, Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

Información Adicional

RTECS: YW0875000

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA

12.1 Toxicidad

sin datos disponibles

12.2 Persistencia y degradabilidad

sin datos disponibles

12.3 Potencial de bioacumulación

sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo

sin datos disponibles

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB

sin datos disponibles

12.6 Otros efectos adversos

sin datos disponibles

13. CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN

13.1 Métodos para el tratamiento de residuos

Producto

Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada. Para la eliminación de este producto, dirigirse a un servicio profesional autorizado.

Envases contaminados

Eliminar como producto no usado.

14. INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE

14.1 Número ONU

ADR/RID: 2859

IMDG: 2859

IATA: 2859

14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas

ADR/RID: METAVANADATO AMÓNICO

IMDG: AMMONIUM METAVANADATE

IATA: Metavanadato amónico

14.3 Clase(s) de peligro para el transporte

ADR/RID: 6.1

IMDG: 6.1

IATA: 6.1

14.4 Grupo embalaje

ADR/RID: II

IMDG: II

IATA: II

14.5 Peligros para el medio ambiente

ADR/RID: no

IMDG Contaminante marino: no

IATA: no

14.6 Precauciones particulares para los usuarios

sin datos disponibles

15. INFORMACIÓN REGLAMENTARIA

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamento (CE) No. 1907/2006.

15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

sin datos disponibles

15.2 Evaluación de la seguridad química

sin datos disponibles

16. OTRA INFORMACIÓN









Otros datos

Copyright 2011 Sigma-Aldrich. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. Sigma-Aldrich, no responderá por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Ver otros términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

6.5. Fitxa de seguretat de l'àcid clorhídric

Fichas Internacionales de Seguridad Química

CLOURURO DE HIDRÓGENO		ICSC: 0163	
		Abril 2000	
Cloruro de hidrógeno, anhidro		Ácido clorhídrico, anhidro	
CAS:	7647-01-0	HCl	
RTECS:	MW4025000	Masa molecular: 36.5	
NU:	1050		
CE Índice Anexo I:	017-002-00-2		
CE / EINECS:	231-595-7		
		 	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSIÓN			En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Corrosivo. Sensación de quemazón. Tos. Dificultad respiratoria. Jadeo. Dolor de garganta. Síntomas no inmediatos (véanse Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN. Corrosivo. Quemaduras cutáneas graves. Dolor.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Corrosivo. Dolor. Visión borrosa. Quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión			
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Eliminar el gas con agua pulverizada. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).		Clasificación UE Símbolo: T, C R: 23-35 S: (1/2)-9-26-36/37/39-45 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 2.3 Riesgos Subsidiarios de las NU: 8	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20S1050 Código NFPA: H 3; F 0; R 1;		Separado de sustancias combustibles y reductoras, oxidantes fuertes, bases fuertes, metales. Mantener en lugar fresco, seco y bien ventilado.	
<div> <div> IPCS International Programme on Chemical Safety </div> <div>     </div> <div>   </div> </div> <p>Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2005</p>			

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

CLORURO DE HIDRÓGENO

ICSC: 0163

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FÍSICO; ASPECTO:

Gas licuado comprimido incoloro, de olor acre.

PELIGROS FÍSICOS:

El gas es más denso que el aire

PELIGROS QUÍMICOS:

La disolución en agua es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva. Reacciona violentamente con oxidantes formando gas tóxico de cloro (ver ICSC 0126). Ataca a muchos metales en presencia de agua formando gas inflamable/explosivo de hidrógeno (ver ICSC 0001).

LÍMITES DE EXPOSICIÓN:

TLV: 2 ppm (valor techo); A4 (ACGIH 2004).

MAK: 2 ppm, 3 mg/m³, Categoría de limitación de pico: I(2),

Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2004).

VÍAS DE EXPOSICIÓN:

La sustancia se puede absorber por inhalación.

RIESGO DE INHALACIÓN:

Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN:

La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación de altas concentraciones del gas puede originar neumonitis y edema pulmonar, dando lugar a síndrome de disfunción reactiva de las vías aéreas (RADS) (ver Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA:

La sustancia puede afectar al pulmón, dando lugar a bronquitis crónica. La sustancia puede causar erosiones dentales.

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: -85 °C

Punto de fusión: -114 °C

Densidad: 1.00045 g/l (gas)

Solubilidad en agua, g/100 ml a 30 °C: 67

Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.3

Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.25

DATOS AMBIENTALES

NOTAS

El valor límite de exposición laboral aplicable no debe superarse en ningún momento de la exposición en el trabajo. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. NO pulverizar con agua sobre la botella que tenga un escape (para evitar la corrosión de la misma). Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape. Otros números NU: 2186 (líquido refrigerado) clase de peligro: 2.3; riesgo subsidiario: 8; 1789 (ácido clorhídrico) clase de peligro: 8, grupo de envasado II o III. Las disoluciones acuosas pueden contener hasta un 38% de cloruro de hidrógeno. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en abril de 2005: ver Límites de exposición, Respuesta de Emergencia.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Límites de exposición profesional (INSHT 2011):

VLA-ED: 5 ppm; 7,6 mg/m³VLA-EC: 10 ppm; 15 mg/m³









Notas: Agente químico que tiene establecido un valor límite indicativo por la UE.

Nota legal

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.

© IPCS, CE 2005

6.6. Fitxa de seguretat de l'hidroxid de sodi

Fichas Internacionales de Seguridad Química			
HIDRÓXIDO DE SODIO			ICSC: 0360 Mayo 2010
CAS: NU: CE Índice Anexo I: CE / EINECS:	1310-73-2 1823 011-002-00-6 215-185-5	Sosa cáustica Hidrato de sodio Sosa NaOH Masa molecular: 40.0	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. El contacto con la humedad o con el agua, puede generar calor suficiente para provocar la ignición de materiales combustibles.	NO poner en contacto con el agua.	En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión en contacto con: (ver Peligros Químicos).	NO poner en contacto con materiales incompatibles. (Ver Peligros Químicos).	
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA DISPERSIÓN DEL POLVO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Tos. Dolor de garganta. Sensación de quemazón. Jadeo.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Enrojecimiento. Dolor. Graves quemaduras cutáneas. Ampollas.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse durante 15 minutos como mínimo. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa. Quemaduras graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor abdominal. Quemaduras en la boca y la garganta. Sensación de quemazón en la garganta y el pecho. Náuseas. Vómitos. Shock o colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Dar a beber un vaso pequeño de agua, pocos minutos después de la ingestión. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Protección personal: traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente de plástico. Recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro.		No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: C R: 35 S: (1/2-)26-37/39-45 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 8 Grupo de Envasado NU: II Clasificación GHS Peligro Nocivo en caso de ingestión. Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares. Puede provocar irritación respiratoria.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Código NFPA: H3; F0; R1		Separado de alimentos y piensos, ácidos fuertes y metales. Almacenar en el recipiente original. Mantener en lugar seco. Bien cerrado. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2010			
<div><div></div></div>			

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO



Fichas Internacionales de Seguridad Química



HIDRÓXIDO DE SODIO		ICSC: 0360
DATOS IMPORTANTES		
ESTADO FÍSICO; ASPECTO Sólido blanco e higroscópico, en diversas formas		VÍAS DE EXPOSICIÓN Efectos locales graves
PELIGROS QUÍMICOS La disolución en agua es una base fuerte que reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva con metales tales como: aluminio, estaño, plomo y cinc, formando gas combustible (hidrógeno - ver FISQ:0001). Reacciona con sales de amonio produciendo amoníaco, originando peligro de incendio. El contacto con la humedad o con el agua genera calor. (Ver Notas).		RIESGO DE INHALACIÓN Puede alcanzarse rápidamente una concentración nociva de partículas suspendidas en el aire cuando se dispersa.
LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 2 mg/m ³ (Valor techo) (ACGIH 2010). MAK: IIb (no establecido pero hay datos disponibles) (DFG 2009).		EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión.
		EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.
PROPIEDADES FÍSICAS		
Punto de ebullición: 1388°C Punto de fusión: 318°C Densidad: 2.1 g/cm ³ Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 109 (muy elevada).		
DATOS AMBIENTALES		
Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente. Debe prestarse atención especial a los organismos acuáticos.		
NOTAS		
El valor límite de exposición laboral aplicable no debe ser superado en ningún momento por la exposición en el trabajo. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Otro nº NU: NU1824 Disolución de hidróxido de sodio, clasificación de peligro 8, grupo de envasado II-III.		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-EC: 2 mg/m ³		
NOTA LEGAL Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.		
© IPCS, CE 2010		



7. PNTs

7.1. PNT planta pilot


	 <p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona</p>	<p>PNT: PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO</p>							
<p>UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>		<p>PNL/MT/003/01</p>	<p>Pàgina 1 de 13</p>						
<div style="text-align: center;"> <p>PROCEDIMIENTO NORMALIZADO DE TRABAJO</p> <p>Grupo: Métodos de Trabajo (MT)</p> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> <p>PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Objetivo ➤ Responsabilidades ➤ Alcance ➤ PPNNTT relacionados ➤ Finalidad de uso ➤ Principios del método. Definiciones ➤ Material y reactivos ➤ Procedimiento ➤ Registros ➤ Control de copias y lectura ➤ Anexos <ul style="list-style-type: none"> Control de cambios Control lectura Quick guide: versión resumida </div>									
<p>COPIA CONTROLADA: NX</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td data-bbox="311 1780 654 1848"> <p>Realizada por: Esther Ortega</p> </td> <td data-bbox="662 1780 997 1848"> <p>Revisada por: Evelyn Yamal</p> </td> <td data-bbox="1005 1780 1348 1848"> <p>Aprobada por: Montserrat Pérez</p> </td> </tr> <tr> <td data-bbox="311 1870 654 1915"> <p>Fecha: 04/05/12</p> </td> <td data-bbox="662 1870 997 1915"> <p>Fecha: 10/05/12</p> </td> <td data-bbox="1005 1870 1348 1915"> <p>Fecha: 15/05/12</p> </td> </tr> </table>				<p>Realizada por: Esther Ortega</p>	<p>Revisada por: Evelyn Yamal</p>	<p>Aprobada por: Montserrat Pérez</p>	<p>Fecha: 04/05/12</p>	<p>Fecha: 10/05/12</p>	<p>Fecha: 15/05/12</p>
<p>Realizada por: Esther Ortega</p>	<p>Revisada por: Evelyn Yamal</p>	<p>Aprobada por: Montserrat Pérez</p>							
<p>Fecha: 04/05/12</p>	<p>Fecha: 10/05/12</p>	<p>Fecha: 15/05/12</p>							
<p>ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN</p>									

	 <p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona</p>	<p>PNT: PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>		<p>PNL/MT/003/01</p>	<p>Página 2 de 13</p>
<div data-bbox="319 436 1380 481"> <h3>1. OBJETIVO</h3> </div> <p>Descripción de la metodología a seguir para un adecuado uso de la planta piloto para tratamiento de aguas mediante procesos de oxidación avanzada. Dispone de un reactor fotoquímico donde pueden tener lugar reacciones de fotólisis, fotocatalisis, fotofenton, etc..</p> <div data-bbox="319 683 1380 728"> <h3>2. RESPONSABILIDAD</h3> </div> <p>El profesor/técnico de laboratorio es el encargado de la distribución y difusión de este PNT a todo el personal implicado. La responsabilidad de aplicación de este procedimiento recae sobre la persona que utilice la planta piloto, así como de los registros que de este PNT se generan.</p> <div data-bbox="319 929 1380 974"> <h3>3. ALCANCE</h3> </div> <p>Todo usuario del reactor piloto del laboratorio de Processos de l'Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona</p> <div data-bbox="319 1120 1380 1164"> <h3>4. PPNNTT RELACIONADOS</h3> </div> <p>PN/L/MT/002/01: Proceso fotoFenton PN/L/MT/004/01: Determinación Peróxido de Hidrógeno PN/L/MT/005/01: TOC PN/L/MT/006/01: HPLC PN/L/MT/007/01: Mantenimiento del HPLC PN/L/MT/008/01 : Espectrofotometría UV-Vis PN/L/MT/010/01: DBO PN/L/MT/011/01: Sensores de medida on-line</p> <div data-bbox="319 1456 1380 1500"> <h3>5. FINALIDAD DE USO</h3> </div> <ul style="list-style-type: none"> - Definición de la elaboración y procedimiento de uso de las disoluciones que intervienen en la determinación - Concreción de los pasos a seguir para la determinación del peróxido de hidrogeno. <p>Garantizando el cumplimiento de las normativas y asegurando la coherencia entre PPNNTT.</p> <div data-bbox="319 1780 1380 1825"> <h3>6. PRINCIPIOS DEL MÉTODO. DEFINICIONES</h3> </div> <p>Ver PN/L/MT/002/01 : Proceso fotoFenton</p>			
<p>ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN</p>			

		<p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>			<p>PN/L/MT/003/01</p>	<p>Página 3 de 13</p>
<h2>7. MATERIAL Y REACTIVOS</h2>				
<p>Los materiales y reactivos necesarios para la realización de tratamientos con esta planta piloto dependen del experimento específico a realizar. Deben consultarse los PNT's relacionados con el proceso a ensayar.</p>				
<p>NOTA: Antes de manipular los reactivos el usuario debe revisar las fichas de seguridad de las mismas y seguir las medidas que en ellas se especifican para la correcta manipulación de reactivos.</p>				
<p>La Planta piloto de tratamiento de aguas se compone de:</p>				
<ul style="list-style-type: none"> • Reactores fotoquímicos (se dispone de dos que pueden conectarse en serie, paralelo o no conectarse) • Tanque pulmón, que también puede actuar de reactor fotoquímico si se utiliza el portalamparas central que dispone • Pantallas de visualización de parámetros caudal, pH, OD, conductividad, OPR y temperatura • baño termostático para control de temperatura y • Distintas fuentes de radiación <ul style="list-style-type: none"> ○ Lámpara TQ-7 18 (figura 1), con fuente de alimentación ○ Lámpara 254nm ○ Lámpara XX • PLC, controlador lógico programable. • Ordenador: para el control, adquisición y almacenamiento de datos de la planta piloto. <p>Para el control general de la planta se utiliza el programa SCADA (figuras 2 y 3) y el control de pH se realiza con matlab (figura 4)</p>				
<p>A continuación se presentan las imágenes anteriormente citadas:</p>				
<p>ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN</p>				

		<p>Escola Universitat d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>			<p>PNT/MT/00301</p>	<p>Pàgina 4 de 13</p>

PLANTA PILOTO:



Labels on the left side of the image:

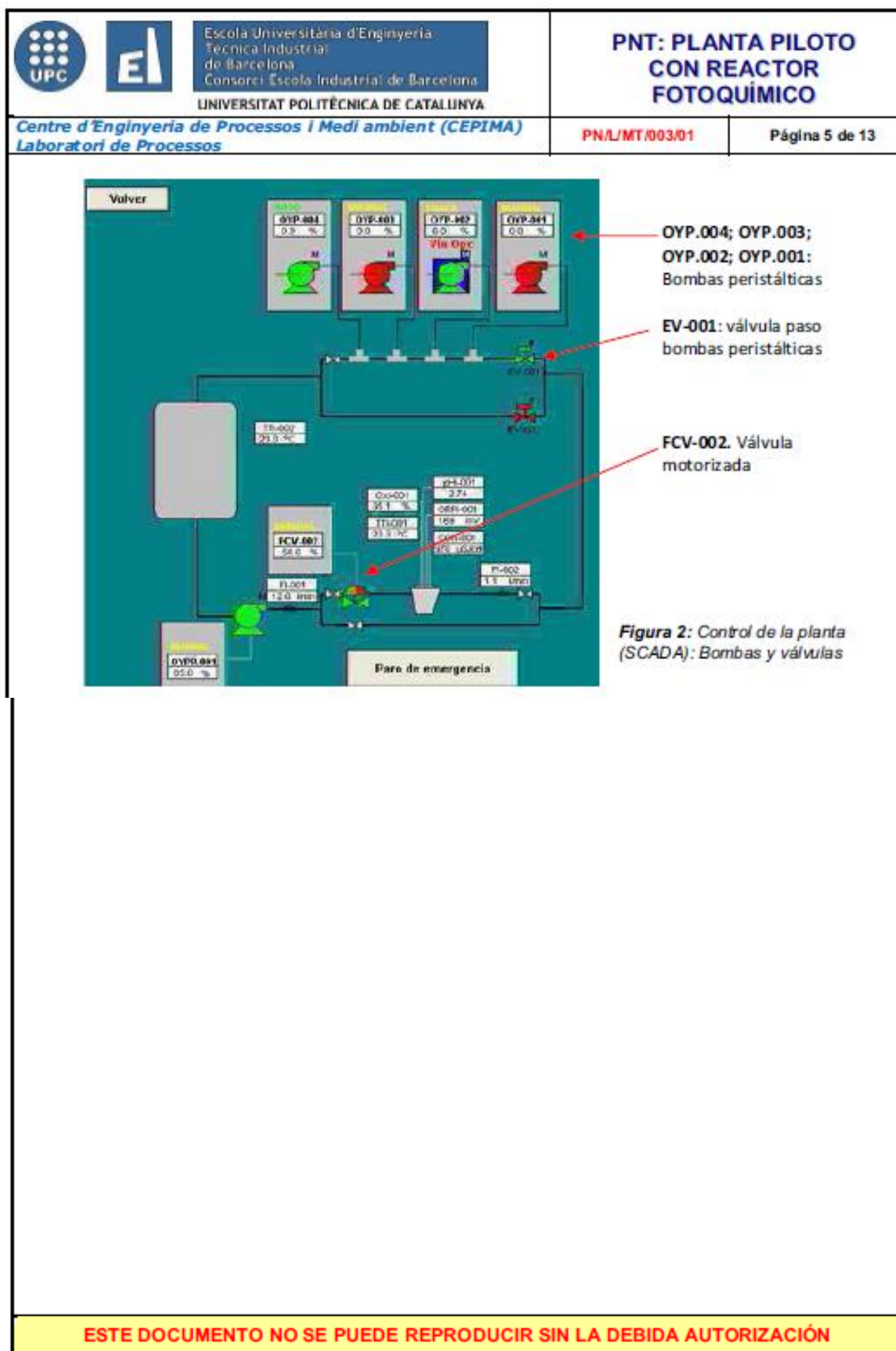
- Ácido y base
- Reactor principal
- Baño termost.
- Fuente aliment.
- Reactor tubular
- Válvula "2"
- Mangueras "1" i "2"

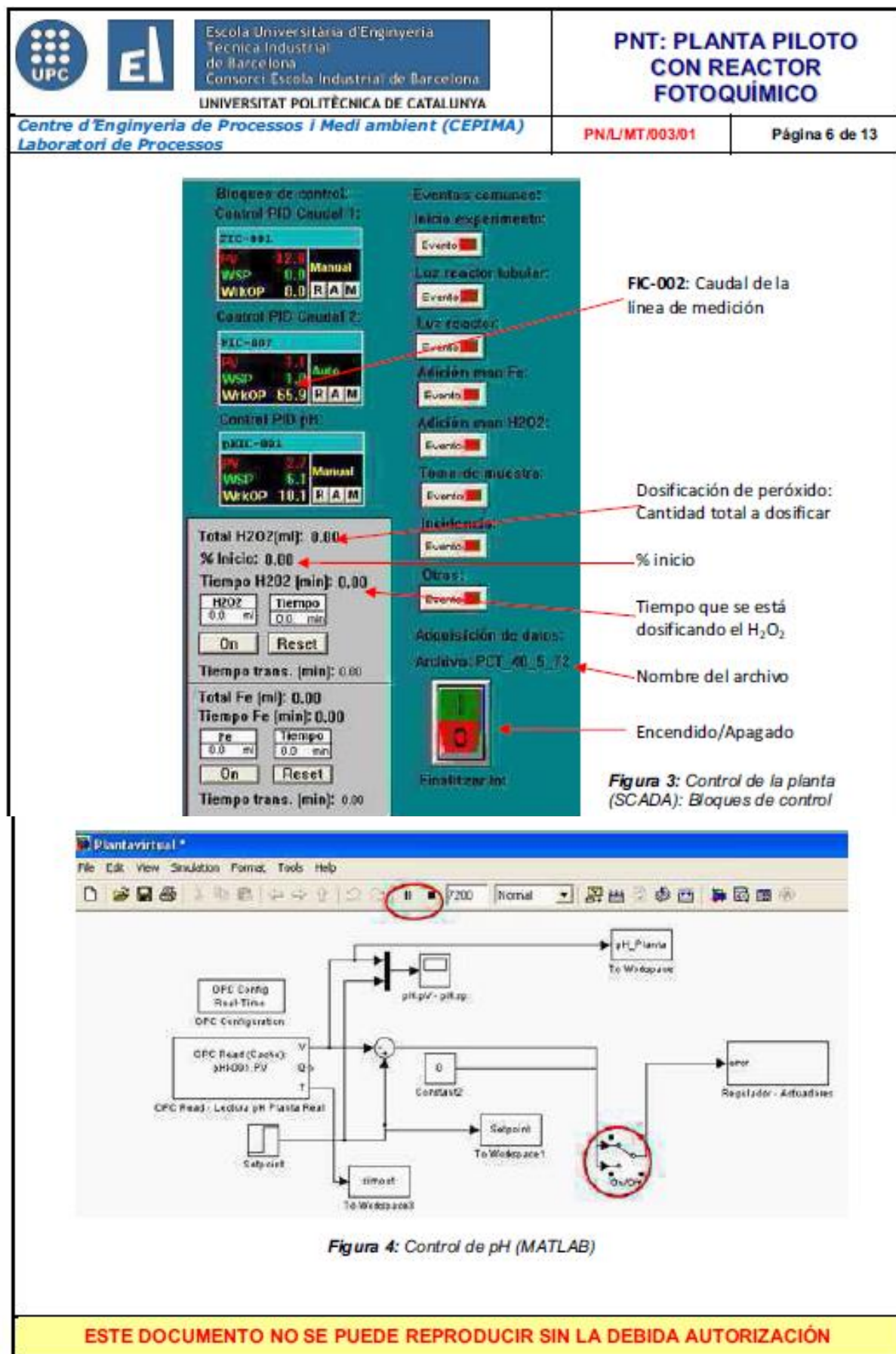
Labels on the right side of the image:



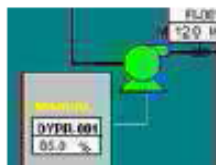
- Control caudal
- Manguera R
- selectores
- Sensores
- Válvula "5b"
- Caja P.I.C.
- Llave de tensión



Figura 1: planta piloto

ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN





	 <p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>		<p>PNL/MT/003/01</p>	<p>Página 7 de 13</p>
<div data-bbox="347 472 633 506" data-label="Section-Header"> <h2>8. PROCEDIMIENTO</h2> </div> <ol style="list-style-type: none"> 1. Verificar que el tanque y las conexiones estén vacíos y limpios de residuos de ensayos anteriores. 2. Verificar que las válvulas 2 (drenaje) y 5b (toma de muestras) estén cerradas. (figura 1) 3. Verificar que las botellas de ácido y base disponen de un volumen suficiente para el ensayo. (figura 1) 4. Retirar la solución tampón en la que se encuentran los sensores y lavarlos con agua. Volver a colocar la tapa de los sensores. No tirar la solución tampón. (figura 1) 5. A. Montaje reactor principal: conectar directamente las mangueras 1 y 2 con el conector intermedio (figura 1) B. Montaje foto-reactor: conectar las mangueras 1-1f y 2-2f 6. Verificar que los selectores FV002, P-REC, P-001, P-002, P-003 y P-004 del panel principal se encuentren en la posición "REMOT" (controlado por SCADA (figura 1). Encender la llave de tensión roja situada en la tapa exterior del cuadro eléctrico; se ha de iluminar el led blanco. (figura 1) 7. Si se utilizará la lámpara TQ-718: <ol style="list-style-type: none"> a. Colocar en "I" el switch (I/O) situado en la parte trasera de su fuentes de alimentación (figura 1). Tarda 10 min en calentarse. b. Colocar botellas congeladas en el baño termostático y encenderlo para refrigerar la camisa del portalámpara. El flujo debe entrar por la conexión que tiene el tubo capilar. (figura 1) 8. Encender el ordenador; se abrirá el SCADA automáticamente (figuras 2 y 3) Aparece un mensaje "Initializing I/O..." clicar "No" 9. Seleccionar modo manual 10. Seleccionar el montaje a utilizar (reactor principal, reactor tubular o reactor principal + reactor tubular) 11. Abrir la válvula EV-001; se pondrá verde (figura 2) 12. Verificar que todas las bombas peristálticas estén al 0.0%--> clicar "demand" → 0 → enter (figura 2) 13. Programar el PID de caudal de la línea de medición (FIC-002): (figura 3) <ol style="list-style-type: none"> a. Fijar el set point en 1.0 (WSP) b. Seleccionar modo automático (A) 14. Abrir la válvula motorizada (FCV-002) al 50%; se pondrá verde/roja (figura 2) 15. Colocar la bomba centrífuga (OYPR-001) en "start"; se pondrá verde (figura 2). Detalle en la figura 5. <div data-bbox="842 1518 1058 1682" data-label="Image">  </div> <p>Figura 5: bomba OYPR-001</p> 16. En el caso de realizar un experimento que requiera dosificación se deben programar los parámetros de dosificación del peróxido de hidrógeno (Figura 3). Detalle en la figura 6: 			
<p>ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN</p>			

		Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA	PNT: PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO	
Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos			PNL/MT/003/01	Pàgina 8 de 13

Total H₂O₂(ml): 0.00
 % Inicio: 0.00
 Tiempo H₂O₂ (min): 0.00

ml

min

Tiempo trans. (min): 0.00
 Total Fe (ml): 0.00
 Tiempo Fe (min): 0.00

ml

min

Tiempo trans. (min): 0.00

Figura 6. Control dosificación H₂O₂

Ejm: Si el reactivo es peróxido de hidrógeno

- Total H₂O₂ (mL): volumen total de peróxido a utilizar en el ensayo → variable
- % Inicio: porcentaje que se adicionará manualmente al tiempo 0 → variable
- Tiempo H₂O₂ (min): minutos que durará la dosificación → variable

Clicar "reset" → volver a introducir los datos de nuevo para asegurar que se han puesto bien (a veces falla si se pone una sola vez)

17. Dar nombre al **archivo** de adquisición de datos en el botón "help.bmp" (figura 3) y clicar "enter" para cerrar.
18. Cargar el tanque pulmón (**reactor principal**) con la solución a degradar utilizando el embudo que se encuentra sobre el reactor principal (sacar la **manguera (R)** para que salga el agua sobrante del circuito) (**Figura 1**)
19. Llenar hasta aprox 6-7 litros si se usa el reactor principal.
20. Volver a colocar la manguera (R) en el reactor.
21. Abrir la caja del **PLC** de la planta (**figura 1**) y accionar el variador de frecuencia (**VF-1**) con el botón **verde/rojo** (abajo a la derecha). Ver detalle **figura 7**.








Figura 7. VF-1

22. Poner el "**demand**" (SCADA) de la bomba centrífuga (**OYPR-001**) al porcentaje deseado para alcanzar el caudal establecido (por ejemplo: 85% para 12mL/min) y acabar de añadir el volumen de muestra al reactor a través del embudo.
23. Una vez se haya estabilizado el flujo (controlar en la planta **FI-002** → ver **figura 1**), colocar en automático la válvula **FCV-002** (**Figura 2**)
 Si no baja el flujo, poner manualmente (30% inicial → luego 50%... en el caso concreto)
 Sacar muestra por el (5b) llenando el vaso y volverlo a añadir por el embudo 2-3 veces para homogeneizar lo que haya podido quedar retenido en los tubos.
24. Tomar la muestra inicial (t=0min) (sacando por la llave 5b) (**Figura 1**)
25. Ajustar el pH: (**figura 4**)


 - a. Abrir MatLab desde el escritorio  del ordenador (**MATLAB**)
 - b. Abrir el archivo "Control pH" que está a la izquierda de la pantalla
 - c. Abrir "Plantavirtual.mdl"
 - d. Hacer doble click en el switch "**on/off**" del modelo de simulación
 - e. Iniciar la simulación presionando el botón play (▶) (se encuentra en la barra superior)
 - f. Esperar hasta alcanzarse el pH deseado

ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN

		<p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona</p> <p>UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>			<p>PNL/MT/003/01</p>	<p>Página 9 de 13</p>

26. Mientras tanto:

- Pesar la cantidad de sulfato de hierro necesaria
- Medir el volumen de peróxido de hidrógeno necesario
- Preparar los matraces con 1,1mL de metavanadato de amonio para la determinación de peróxido de hidrógeno
- Preparar los viales para la toma de muestra
- Preparar los tubos eppendorf para el HPLC
- Preparar 2-3 vasos de precipitados con hielo

27. Una vez se ha ajustado el pH, sacar una muestra de la solución a través de la válvula 5b en un vaso de precipitados y disolver en ella el sulfato de hierro.

28. Añadir la preparación previa de hierro en el tanque principal con la ayuda del embudo de vidrio. Esperar 5 minutos

29. Cerrar el plástico opaco que rodea al reactor para protegerse de la radiación (figura 1)




Figura 8. Plástico opaco con el que se tiene que envolver el reactor principal, enganchándolo con el velcro que tiene adherido en los bordes

30. Encender la lámpara a utilizar:

- TQ-718: fijando el porcentaje de potencia deseado con el botón regulador de la fuente de alimentación → 30% → V aprox 170




Figura 9. Fuente de alimentación de la lámpara TQ-718 que se utiliza para el reactor principal

NOTA: La numeración exterior de la rueda reguladora de la fuente de alimentación son las decenas y la interior son las unidades. Ejemplo: para poner el 30% de potencia, se tiene que poner el 3 fuera y el 0 dentro

b. Foto-reactor: enchufándolo directamente a la corriente

31. Adicionar la dosis de peróxido de hidrógeno inicial a través del embudo. Lavarlo con un poco de mezcla sacándolo de la válvula 5b (En el caso de tener que dosificar durante el experimento: poner el tubo "4" en la disolución de peróxido a dosificar y taparlo con parafilm)



32. Marcar este tiempo como tiempo 0:

- Iniciar el cronómetro
- Pulsar el botón **encendido/apagado** en "iniciar tot" en la figura 3

33. Si corresponde, iniciar la dosificación continua de peróxido de hidrógeno en el tiempo que corresponda presionando el botón "on" del bloque de dosificación (figura 6)

34. Tomar las muestras a los tiempos correspondientes y conservarlas en hielo hasta su medición.

ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN

	 <div> <p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona</p> <p>UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p> </div>	<p>PNT: PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>		<p>PN/L/MT/003/01</p>	<p>Página 10 de 13</p>

35. Una vez finalizado el ensayo, detener la adquisición de datos presionando el botón de **encendido/apagado** en "finalitzar tot". (figura 3)

36. Apagar la intensidad de la luz (0%) en la **fuentes de alimentación** (figura 9)

37. Volver a hacer un **reset** en el control de **dosificación del peróxido** (figura 6)

38. Detener el sistema de control de pH:

- Hace doble click en el switch "on/off" "Plantavirtual.mdl" (figura 4). Para ir al escritorio clicar la tecla de windows (⊞)
- Detener la simulación con el botón "stop" (■)
- Cerrar Simulink sin guardar cambios
- Cerrar MatLab

39. Abrir el plástico opaco que rodea al reactor (figura 8)

40. **Abrir la válvula 2** para vaciar el tanque principal. (figura 1)

41. **Cerrar la válvula 2** antes de que el tanque se quede vacío asegurando siempre que el tanque **no llegue a su vaciado total**, impidiendo así que la bomba trabaje sin fluido.

42. Llenar una probeta de agua desionizada para limpiar el tubo "4" de dosificación de peróxido. Encender la peristáltica correspondiente (figura 6) a través de scada (repetir 2-3 veces llenando la probeta de nuevo).
El tubo tiene que quedar vacío al finalizar la limpieza para evitar interferencias en el siguiente uso.

Figura 10: Tubo amarillo nº "4" de dosificación de H_2O_2

43. **Rellenar** de nuevo el tanque con **agua de red** para su limpieza (llave de paso de debajo de la mesa donde se encuentra la fuente de alimentación).
Dejar **recircular** dicho agua por el sistema durante **5min** conectando la a través de SCADA→ demand→ 85→ enter. (figura 2 y 5)

Manguera

Tubería

Figura 11:
detalle de la
limpieza de la
salida de toma
de muestras

44. Colocar la tubería en la manguera de la válvula 5b y abrirla a medida que se llena el tanque con agua de la red simultáneamente: entrará agua limpia y saldrá agua sucia.

45. **Cerrar la válvula 5b** y volver a llenar con **agua limpia**. Dejar recircular unos 5min más



46. **Repetir** pasos 44 a 45 tantas veces como sea necesario hasta la **total limpieza de tanque**, conductos y depósito de sensores. Recordar que la exhaustividad de este proceso vendrá determinada por la naturaleza de la muestra tratada así como la programación de los próximos experimentos.

47. Proceder de nuevo a **vaciar** el sistema **abriendo la válvula 2**.

48. Poner la **OYPR-001** al **0%** y luego acceder al cuadro eléctrico principal y detener el con el **botón verde/rojo** (abajo a la derecha) (figura 7)

49. Asegurarse que los conductos del equipo se han quedado totalmente vacíos.

ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN

		<p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: PLANTA PILOTO CON REACTOR FOTOQUÍMICO</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>			<p>PN/L/MT/003/01</p>	<p>Página 11 de 13</p>
<p>50. Dejar abiertas todas las válvulas de sistema para facilitar el drenaje del líquido</p> <p>51. Remplazar nuevamente el líquido del depósito de electrodos por la solución de KCl 3.0 M previamente retirada.</p> <p>52. El archivo de adquisición de datos queda almacenado en C:\datos. Copiarlo y pegarlo en la ruta de NEO correspondiente→ carpeta "on-lines"</p> <p>53. Cerrar el SCADA a través del administrador de tareas (ctrl+alt+supr) Cerrar todas las ventanas abiertas (excepto una que no tiene el "aspa" de cerrar y por lo tanto, no se cierra)</p> <p>54. Desconectar el sistema mediante la llave de tensión roja situada en la tapa exterior del cuadro eléctrico; se ha de apagar el led blanco (figura 1)</p> <p>55. Copiar los datos del experimento en el Excel correspondiente y colgarlo en NEO. Imprimirlos y dejarlos en la carpeta de los experimentos</p>				
<p>9. REGISTROS</p>				
<p>Ver plantillas adjuntas:</p>				
<ul style="list-style-type: none"> • CRD.D.C.005.01 (control lectura PNT) • CCH.D.C.006.01(control cambios PNT) 				
<p>10. CONTROL DE COPIAS Y REGISTRO DE LECTURA</p>				
<ul style="list-style-type: none"> • Documento CRD.D.C.005.01 de control lectura para el presente PNT: PN/L/001/01 • Documento CCH.D.C.006.01 de control cambios para el presente PNT: PN/L/001/01 				
<p>ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN</p>				

[illegible]

7.2. PNT TOC (determinació carboni orgànic total)

	 <p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: COT: DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>		<p>PN/L/MT/005/01</p>	<p>Página 1 de 7</p>

**PROCEDIMIENTO
NORMALIZADO DE TRABAJO**
Grupo: Métodos de Trabajo (MT)



**COT: DETERMINACIÓN DE
CARBONO ORGÁNICO TOTAL**



- Objetivo
- Responsabilidades
- Alcance
- PPNNNTT relacionados
- Finalidad de uso
- Principios del método. Definiciones
- Material y reactivos
- Procedimiento
 - Descripción de los pasos a seguir para usar el analizador de carbono orgánico
 - Cálculo teórico de COT para verificar y calibrar
- Registros
- Control de copias y lectura
- Anexos
 - Control de cambios
 - Control lectura

COPIA CONTROLADA: NX

<p>Realizada por: Esther Ortega</p>	<p>Revisada por: Evelyn Yamal</p>	<p>Aprobada por: Montserrat Pérez Moya</p>
<p>Fecha: 02/04/12</p>	<p>Fecha: 09/04/12</p>	<p>Fecha: 17/04/12</p>

ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN

		<p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: COT: DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>			<p>PN/L/MT/005/01</p>	<p>Página 2 de 7</p>
<p>1. OBJETIVO</p>				
<p>Descripción de la metodología a seguir para el correcto uso del analizador de Carbono Orgánico Total (COT) Shimadzu.</p>				
<p>2. RESPONSABILIDAD</p>				
<p>El profesor/técnico de laboratorio es el encargado de la distribución y difusión de este PNT a todo el personal implicado. La responsabilidad de aplicación de este procedimiento recae sobre la persona que utilice el equipo, así como de los registros que de este PNT se generan.</p>				
<p>3. ALCANCE</p>				
<p>Todo usuario de los laboratorios que utilice en analizador de carbono orgánico total situado en el laboratorio de química analítica de la EUETIB, así como el profesor responsable, en caso de que el usuario sea un alumno.</p>				
<p>4. PPNNTT RELACIONADOS</p>				
<ul style="list-style-type: none"> - PN/L/MT/002/01 : Proceso fotoFenton - PN/L/MT/003/01 : Planta piloto - QI A-754.02 : TOC. Propio de l'EUETIB 				
<p>5. FINALIDAD DE USO</p>				
<p>Definición de los pasos a seguir para la determinación del COT.</p>				
<p>Garantizando el cumplimiento de las normativas y asegurando la coherencia entre PPNNTT.</p>				
<p>6. PRINCIPIOS DEL MÉTODO. DEFINICIONES</p>				
<p>Principios del método El analizador de Carbono Orgánico Total (COT), basa su funcionamiento en una oxidación por combustión catalítica y detección por infrarrojo. La señal del detector IR genera un pico, el área del cual es proporcional a la concentración de CT (carbono total) y IC (carbono inorgánico). Para realizar la medida de COT, se tiene que oxidar previamente la muestra con el fin de convertir todas las formas de carbono en CO₂. Para las mediciones de CI, el sistema añade automáticamente a las muestras ácido y las purga con aire de alta pureza. De este modo al disminuir el pH y burbujear aire se provoca la generación de CO₂ a partir de carbonatos y bicarbonatos, el cual es arrastrado por los aires al detector.</p>				
<p>ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN</p>				

		Escola Universitaria d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA	PNT: COT: DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL	
Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos			PN/L/MT/005/01	Página 3 de 7

El volumen de muestra se inyecta sobre un catalizador que está a 680° C. El vapor de agua generado, que interfiere absorbiendo al infrarrojo, se elimina mediante condensación, enfriando el gas. La alta especificidad de la técnica de detección se debe al hecho que los espectros infrarrojos son característicos de cada sustancia, presentando las muestras gaseosas espectros con máximos agudos.

La medida del COT se realiza por diferencia entre CT y IC.

7. MATERIAL Y REACTIVOS

Los materiales y reactivos necesarios para realizar esta determinación son los siguientes:

Material	Características	Cantidad
Analizador de COT	*	1
Vaso Precipitados	100-250mL	1
Recipiente para las muestras	*	Según uso

Reactivo	Características	Cantidad
Agua	MilliQ	Variable
HCl	37% o 2M	Variable
Aire sintético	Puro	En función del tiempo de uso



Antes de manipular los reactivos el usuario debe revisar las fichas de seguridad de las mismas y seguir las medidas que se especifican en las mismas para la correcta manipulación de reactivos

8. PROCEDIMIENTO

8.1. Descripción de los pasos a seguir para usar el analizador de carbono orgánico

1. **Rellenar** la hoja de registro de uso del COT.
2. **Abrir** la llave de paso **AZUL** del **aire sintético** (nivel a 2.5bar)
3. **Abrir** la tapa frontal del instrumento y hacer las siguientes **comprobaciones**:
 1. Nivel del depósito interno de agua: tiene que estar entre **Lo** i **Hi**, si no añadir agua MilliQ (Ver PNT TOC CODI: QI A-754.02)
 2. Nivel de agua del "drain pot" interno lleno hasta el máximo
4. **Cerrar** la puerta y hacer las siguientes **comprobaciones**:
 3. Nivel de agua de dilución del depósito externo
 4. Nivel de ácido clorhídrico 2M del depósito externo
5. **Encender** el equip con el botón **ON/OFF**. El equipo tarda 15-20 minutos en estabilizarse
6. **Análisis** de CT / CI / COT / NPOC
 5. Clicar "Measure Sample" del teclado.
 6. Para seleccionar los parámetros a medir: apretar F2 para los del CT, F3 para los del CI, F2 y F3 para los del COT y F5 para los del NPOC

ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN

	 <p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: COT: DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL</p>	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>		<p>PN/L/MT/005/01</p>	<p>Página 4 de 7</p>

7. Introducir los **parámetros**:

- Introducir el **número de curva** (de 0 a 9) y apretar **ENTER**.
- Nº Inyecciones (Inj #)**: Apretar ▼ y introducir el nº de inyecciones que se quieren hacer y luego clicar **ENTER**. (**mínimo 2**)
- Máximo de inyecciones (Max # o Inj)**: Introducir el número máximo de inyecciones que se quieren hacer i presionar **ENTER**. (**entre 3 y 5**)
- Una vez seleccionadas las inyecciones clicar **NEXT**

NOTA: Si se quiere hacer una lectura continua en el mismo método de trabajo (**Same Mode Contin Meas**). Seleccionar ON clicando ► . Se puede escoger entre On o OFF.

- Sumergir el **capilar en la muestra** cuando aparezca el mensaje: "Set Sample and press START button". (**Garantizar que durante toda la lectura el capilar queda sumergido en la muestra para evitar el deterioro del equipo**)
- Verificar** que la lluz "Ready" está encendida y que la tecla "Start" parpadea.
- Apretar **Start**.
- Una vez acabada la lectura, clicar **F6** (Exit Measurement) para salir.

7. Al acabar las inyecciones de las muestras, hacer **20 inyecciones de agua ultrapura** para limpiar el catalizador. Se mide con el CT que tarda aproximadamente **40 minutos**.

8. **Apagar el equipo SIEMPRE SIGUIENDO ESTE ORDEN:**

- Apretar F1 (Standby Options)
- Apretar F5 (Power off)
- Apretar F6 (execute) i
- F6 (yes). Sale un mensaje de parada: *It is a termination* i pasados unos 25 minutos el equipo se apaga

9. **Cerrar** la llave de paso del **aire** sintético

10. Volver a tapar el equipo para evitar que le entre polvo. Si no se ha apagado el ventilador del equipo (lateral izquierdo), tapar el equipo sin cubrir esa parte (para evitar que se estropee)

8.2. Cálculo teórico de COT para verificar y calibrar

Se puede calcular el valor teórico de carbono orgánico total que tendría que tener una sustancia conociendo:

- El número de carbonos que tiene
- Su peso molecular

Mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

Cálculo teórico de COT= [sustancia, en ppm] x 12 x número de C de la sustancia x (1/peso molecular de la sustancia).

El cálculo del COT teórico sirve para escoger las rectas con las que se harán las medidas (puesto que el equipo dispone de rectas hechas a diferentes rangos de concentración) y para comprobar que los valores experimentales obtenidos concuerdan con los teóricos y, por lo tanto, verificar que se están obteniendo resultados coherentes.

ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN



Escola Universitaria d'Enginyeria
Tècnica Industrial
de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

PNT: COT: DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL

Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA)
Laboratori de Processos

PN/L/MT/005/01

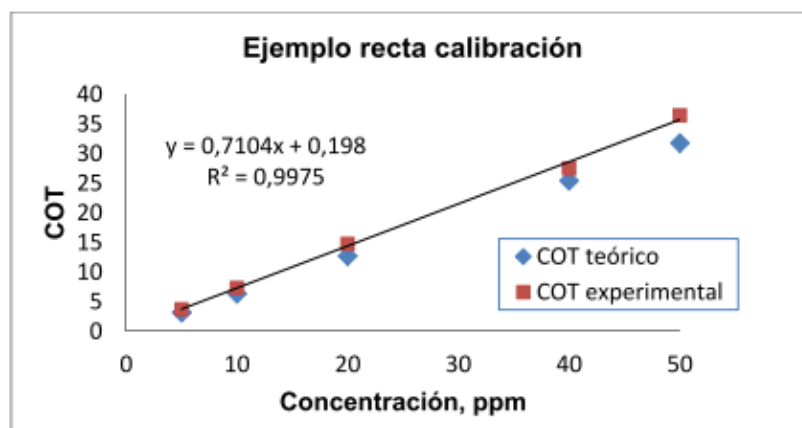
Página 5 de 7

8.2.1. Ejemplo: recta de calibración de paracetamol

El paracetamol, tiene la siguiente fórmula molecular $C_8H_9NO_2$, con 8 átomos de carbono y 151g/mol, por lo tanto, se puede calcular y comparar el valor teórico de COT con los valores medidos experimentalmente tal como se observa en la siguiente tabla.

CONCENTRACIÓN (ppm)	TOC TEÓRICO(*)	TOC EXPERIMENTAL	Diferencia COT (ppm)
50	31,79	36,46	4,67
40	25,43	27,50	2,07
20	12,72	14,75	2,04
10	6,36	7,34	0,98
5	3,18	3,73	0,55

(*) El cálculo teórico de COT para el patrón de 50ppm se obtiene de la siguiente manera: $= (50 \text{ ppm}) \times (12) \times (8 \text{ átomos de C de la sustancia}) \times (1 \text{ mol} / 151 \text{ g}) = 31.79$



9. REGISTROS

Ver plantillas adjuntas:

- CRD.D.C.005.01 (control lectura PNT)
- CCH.D.C.006.01 (control cambios PNT)



10. CONTROL DE COPIAS Y REGISTRO DE LECTURA



- Documento CRD.D.C.005.01 de control lectura para el presente PNT: PN/L/001/01
- Documento CCH.D.C.006.01 de control cambios para el presente PNT: PN/L/001/01



ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN



7.3. PNT determinació peròxid d'hidrogen (Espectrofotòmetre)

		Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA	PNT: DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	
Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos			PN/L/MT/004/01	Pàgina 1 de 12
<h2>PROCEDIMIENTO NORMALIZADO DE TRABAJO</h2> <h3>Grupo: Métodos de Trabajo (MT)</h3>				
<div style="background-color: #4a86e8; color: white; padding: 20px; text-align: center;"> <h2 style="margin: 0;">DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO</h2> </div> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Objetivo ➤ Responsabilidades ➤ Alcance ➤ PPNNTT relacionados ➤ Finalidad de uso ➤ Principios del método. Definiciones ➤ Material y reactivos ➤ Procedimiento <ul style="list-style-type: none"> ➤ Preparación de reactivos ➤ Preparación de disoluciones patrón para recta de calibración ➤ Preparación de las muestras para la lectura en espectrofotómetro ➤ Lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro ➤ Ejemplo de curva patrón ➤ Verificación del estado de las disoluciones y del peróxido de hidrogeno ➤ Normalización del peróxido de hidrógeno ➤ Registros ➤ Control de copias y lectura ➤ Anexos <ul style="list-style-type: none"> Control de cambios Control lectura Quick guide: versión resumida 				
COPIA CONTROLADA:				
NX				
Realizada por: Evelyn Yamal	Revisada por: Esther Ortega	Aprobada por: Montserrat Pérez Moya		
Fecha: 10/05/12	Fecha: 14/05/12	Fecha: 16/05/12		
ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN				

		Escola Universitària d'Enginyeria T�cnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLIT�CNICA DE CATALUNYA	PNT: DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	
Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos			PN/L/MT/004/01	P�gina 2 de 12
1. OBJETIVO				
Determinación de H ₂ O ₂ mediante espectrofotometría Vis. Se puede aplicar para seguir la evolución de las reacciones de degradación mediante procesos de oxidación avanzada (en los que interviene el peróxido de hidrógeno).				
2. RESPONSABILIDAD				
El profesor/técnico de laboratorio es el encargado de la distribución y difusión de este PNT a todo el personal implicado. La responsabilidad de aplicación de este procedimiento recae sobre la persona que realice la determinación, asi como de los registros que de este PNT se generan.				
3. ALCANCE				
Todo usuario de los laboratorios que realice la determinación de peróxido de hidrógeno,asi como el profesor responsable, en caso de que el usuario sea un alumno.				
4. PPNNTT RELACIONADOS				
<ul style="list-style-type: none"> - PN/L/MT/002/01 : Proceso fotoFenton - PN/L/MT/003/01 : Planta piloto - PN/L/MT/008/01 : Espectrofotometría UV-Vis 				
5. FINALIDAD DE USO				
<ul style="list-style-type: none"> - Definición de la elaboración y procedimiento de uso de las disoluciones que intervienen en la determinación - Concreción de los pasos a seguir para la determinación del peróxido de hidrogeno. 				
Garantizando el cumplimiento de las normativas y asegurando la coherencia entre PPNNTT.				
6. PRINCIPIOS DEL M�TOD. DEFINICIONES				
<p>Principios del método</p> <p>Determinación de peróxido de hidrógeno durante reacciones de foto degradación: La concentración de peróxido residual durante la degradación de compuestos orgánicos en técnicas de oxidación avanzadas es un parámetro importante a evaluar.</p> <p>El método está basado en la reacción de peróxido de hidrógeno con metavanadato amónico en medio ácido, que provoca la formación del catión peroxovanadio (VO₂³⁺), que es de un color rojo-naranja y presenta un máximo de absorbancia en 450 nm.</p>				
$VO_3^- + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3H_2O \quad VO_3^- + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3H_2O$				
ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN				

		<p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO</p>																																																	
<p>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>			<p>PN/L/MT/004/01</p>	<p>Página 3 de 12</p>																																																
<p>En la reacció, el vanadato (VO_3^{3-}) se oxida a peroxovanadio (VO_2^{3+}) y el peróxido de hidrógeno se reduce a agua.</p>																																																				
<p>En el método se añade un exceso de vanadato amónico para que reaccione todo el peróxido. Como resultado la concentración final de peroxovanadio es igual a la concentración inicial de peróxido de hidrógeno por la estequiometría de la reacción y cuantificando la concentración de peroxovanadio final se sabe cual era la concentración de peróxido de hidrógeno inicial. $[\text{VO}_3^{3-}] = [\text{H}_2\text{O}_2]$.</p>																																																				
<p>La absorción a 450 nm es proporcional a la $[\text{VO}_3^{3-}]$ lo que permite su cuantificación mediante espectrofotometría UV-visible.</p>																																																				
<p>Nota: La valoración del H_2O_2 con permanganato es un método convencional estandarizado, sin embargo, no es recomendable usar este método para el seguimiento de las muestras de reacciones Foto-Fenton porque el Fe^{2+} reacciona también con el permanganato, lo cual interfiere en la determinación de peróxido.</p>																																																				
<p>7. MATERIAL Y REACTIVOS</p>																																																				
<p>Los materiales y reactivos necesarios para realizar esta determinación son los siguientes:</p>																																																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Material</th><th>Características</th><th>Cantidad</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>Matraz aforado</td><td>100 ml</td><td>8</td></tr> <tr><td>Vaso Precipitados</td><td>250 ml</td><td>3</td></tr> <tr><td>Vaso Precipitados</td><td>25 ml</td><td>1</td></tr> <tr><td>Pipeta aforada</td><td>10 ml</td><td>1</td></tr> <tr><td>Pipeta aforada</td><td>1 ml</td><td>1</td></tr> <tr><td>Pipeta graduada</td><td>50 ml</td><td>1</td></tr> <tr><td>Pipeta graduada</td><td>2 ml</td><td>1</td></tr> <tr><td>Pipeta graduada</td><td>5 ml</td><td>1</td></tr> <tr><td>Pipeta Pasteur</td><td>3 ml</td><td>1</td></tr> <tr><td>Pesa sustancias</td><td>-</td><td>1</td></tr> <tr><td>Espátula y pera o pipum</td><td>*</td><td>1</td></tr> <tr><td>Manta calefactora</td><td>-</td><td>1</td></tr> <tr><td>Balanza</td><td>-</td><td>1</td></tr> <tr><td>Espectrofotómetro UV-Vis</td><td>Hitachi U-2001</td><td>1</td></tr> <tr><td>Cubetas para el espectrofotómetro</td><td>Paso óptico 1cm</td><td>2</td></tr> </tbody> </table>					Material	Características	Cantidad	Matraz aforado	100 ml	8	Vaso Precipitados	250 ml	3	Vaso Precipitados	25 ml	1	Pipeta aforada	10 ml	1	Pipeta aforada	1 ml	1	Pipeta graduada	50 ml	1	Pipeta graduada	2 ml	1	Pipeta graduada	5 ml	1	Pipeta Pasteur	3 ml	1	Pesa sustancias	-	1	Espátula y pera o pipum	*	1	Manta calefactora	-	1	Balanza	-	1	Espectrofotómetro UV-Vis	Hitachi U-2001	1	Cubetas para el espectrofotómetro	Paso óptico 1cm	2
Material	Características	Cantidad																																																		
Matraz aforado	100 ml	8																																																		
Vaso Precipitados	250 ml	3																																																		
Vaso Precipitados	25 ml	1																																																		
Pipeta aforada	10 ml	1																																																		
Pipeta aforada	1 ml	1																																																		
Pipeta graduada	50 ml	1																																																		
Pipeta graduada	2 ml	1																																																		
Pipeta graduada	5 ml	1																																																		
Pipeta Pasteur	3 ml	1																																																		
Pesa sustancias	-	1																																																		
Espátula y pera o pipum	*	1																																																		
Manta calefactora	-	1																																																		
Balanza	-	1																																																		
Espectrofotómetro UV-Vis	Hitachi U-2001	1																																																		
Cubetas para el espectrofotómetro	Paso óptico 1cm	2																																																		
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Reactivo</th><th>Características</th><th>Cantidad</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>Vanadato</td><td>98,5% pureza</td><td>7,5 g</td></tr> <tr><td>H_2SO_4</td><td>96% pureza</td><td>50 ml</td></tr> <tr><td>H_2O_2</td><td>30% p/v</td><td>1 ml</td></tr> </tbody> </table>					Reactivo	Características	Cantidad	Vanadato	98,5% pureza	7,5 g	H_2SO_4	96% pureza	50 ml	H_2O_2	30% p/v	1 ml																																				
Reactivo	Características	Cantidad																																																		
Vanadato	98,5% pureza	7,5 g																																																		
H_2SO_4	96% pureza	50 ml																																																		
H_2O_2	30% p/v	1 ml																																																		
<p>Antes de manipular los reactivos el usuario debe revisar las fichas de seguridad de las mismas y seguir las medidas que se especifican en las mismas para la correcta manipulación de reactivos</p>																																																				
<p>ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN</p>																																																				

		Escola Universitària d'Enginyeria T�cnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLIT�CNICA DE CATALUNYA	PNT: DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	
Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos			PN/L/MT/004/01	P�gina 4 de 12
8. PROCEDIMIENTO				
8.1. Preparación de reactivos				
a) Disolución H ₂ SO ₄ [9M]				
-Para preparar 100 ml de esta disolución, se tienen que calcular los ml de H ₂ SO ₄ .que se tienen que añadir. en función de su pureza. Ejemplo de c�culo para preparar 100mL de disolución partiendo de un reactivo con una pureza del 96% y una densidad de 1,84 g�ml ⁻¹ :				
$100ml \times \frac{9moles}{1000ml} \times \frac{98,08g_{puro}}{1mol} \times \frac{100g_{reactivo}}{96g_{puro}} \times \frac{ml}{1,84g} = 49,97ml$				
<u>Instrucciones</u>				
-En un vaso de precipitados poner unos 20 ml de agua desionizada				
- A continuación añadir lentamente el volumen calculado del reactivo sulfúrico concentrado.				
- Cuando se haya enfriado enrasar con agua en un matraz aforado del volumen correspondiente.				
b) Disolución H ₂ SO ₄ [0,58M] y de Vanadato Am�nico [0,062 M]. C�culos:				
$\frac{0,062moles}{1L} \times \frac{116,98g_{puro}}{1mol} \times \frac{100g_{reactivo}}{98,5g_{puro}} = 7,3632g \text{ } NH_4VO_3$				
$\frac{0,58moles}{1L} \times \frac{98,08g_{puro}}{1mol} \times \frac{100g_{reactivo}}{96g_{puro}} \times \frac{ml}{1,84g} = 32,20ml \text{ } H_2SO_4$				
*Como la estequiometría de la reacción es 2 moles de H ₂ SO ₄ por 1 mol de NH ₄ VO ₃ se tiene entonces que poner 64,40 ml de H ₂ SO ₄				
<u>Instrucciones</u>				
- Pesar los 7,3632gramos de vanadato amónico				
- Añadir los 7,3632g de vanadato amónico sobre los 64,4mL de ácido sulfúrico 9 M agitando continuamente con un agitador magnético porque sinó el sólido se engancha en el fondo y no se puede disolver..				
- Calentar a 50 �C con agitación hasta disolución del vanadato amónico.				
- Cuando se haya enfriado enrasar con agua en un matraz aforado de 1L.				
ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN				

	 <p style="font-size: small;">Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO</p>	
<p style="font-size: small;">Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos</p>		<p style="font-size: small;">PN/L/MT/004/01</p>	<p style="font-size: small;">Página 5 de 12</p>

8.2. Preparación de disoluciones patrón para recta de calibración

Se denominará:

X → Disolución H₂SO₄ [0,58M] y Vanadato Amónico [0,062 M] previamente preparada

A → 1ml de H₂O₂ (30% p/v) enrasado con agua a 100ml

a) Preparación

Para preparar los patrones se seguirá la siguiente tabla:

Patrón	ml X	ml A	ppm H ₂ O ₂
Blanco	10	0	0
1	10	1	30
2	10	2	60
3	10	3	90
4	10	4	120
5	10	5	150

Todos los patrones se enrasan con aguadesionizada hasta llevarlos a 100 ml en un matraz aforado.

8.3. Preparación de las muestras para la lectura en espectrofotómetro



Se explica un ejemplo del procedimiento a seguir con matraces de **10 mL** aunque se puede hacer con otros volúmenes. Se tiene que mirar SIEMPRE que la **concentración de metavanadato añadido sea mayor que la de peróxido de hidrógeno que puede contener la muestra**. Los cálculos se muestran a continuación:

- Concentración de VO₃⁻ = 0.0062M x (volumen añadido en el matraz / volumen matraz)
- Concentración de H₂O₂ = [H₂O₂](mg/L) x (1g/1000mg) x (1 mol/34g) x (volumen añadido en el matraz / volumen del matrás)

Ejemplo:

- Coger el número de matraces de 10 mL necesarios para medir el peróxido de hidrógeno en el tiempo de experimento realizado (por ejemplo 8)
- Añadir 1.1mL de la disolución de metavanadato amónico 0.0062M (ver 8.1). Ahora se tiene una concentración de 0.0062M x 1.1mL / 10mL = 6.82 x 10⁻⁴ M, por lo que como MÁXIMO, podré añadir esta concentración de H₂O₂.

ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN

		Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA	PNT: DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	
Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos			PN/L/MT/004/01	Página 6 de 12
<ul style="list-style-type: none"> - Suponiendo que a la disolución muestra problema le hayamos añadido 400mg/L de H_2O_2, deberemos añadir 0.5mL para asegurarnos que se para la reacción en el caso que no se haya descompuesto el H_2O_2. <p>NOTA: a medida que avanza la reacción, se descompone el H_2O_2 i el volumen a coger puede ser mayor.</p>				
8.4. Lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro				
Pasos a seguir para hacer la lectura en el espectrofotómetro Perkin Elmer:				
-Encender la impresora y después el espectrofotómetro, y esperar 5 minutos				
-Pulsar la tecla "method". Seleccionar el método 4				
-Pulsar la tecla "parameter" hasta que aparezca longitud de onda. Verificar que se encuentra a 450 nm. En caso contrario, entrar este valor con el teclado y clicar enter				
- Seguir pulsando la tecla "parameter" hasta que aparezca backcorr. Verificar que se encuentra en "yes" o entrar este valor con las flechas laterales del teclado.				
- Clicar la tecla "stop"				
-Abrir la tapa del espectro, poner una cubeta con solución blanco en cada portamuestras.				
-Pulsar la tecla "start"				
-Cuando en la pantalla se vea 0.000 abs, se quita la primera cubeta y se va llenando con los patrones, es decir primer patrón 1, anotar abs que aparece en la pantalla del espectrofotómetro, patrón 2, anotar abs, y así sucesivamente.				
<p>*Importante antes de poner la cubeta con el patrón, limpiar la cubeta con el mismo patrón, es decir se llena, y se tira, un par de veces, y se limpian con papel suave (tissues) ambas caras de la cubeta para impedir que el polvo o las huellas interfieran en la lectura. Se tiene que introducir la cubeta en el portamuestras del espectrofotómetro siempre en la misma dirección para evitar variaciones en la lectura</p>				
-Cuando se hayan anotado todas las absorbancias se cierran la impresora y el espectrofotómetro.				
Si se utiliza el espectrofotómetro de UV-Vis Agilent consultar PN/L/MT/008/01				
ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN				



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial
de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

PNT: DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

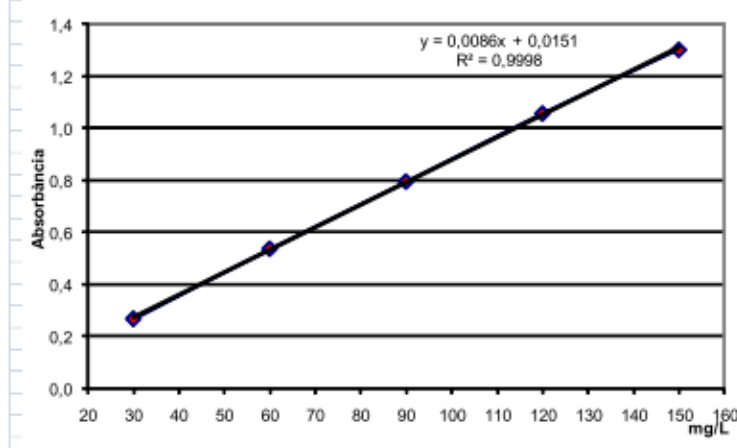
Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA)
Laboratori de Processos

PN/L/MT/004/01

Página 7 de 12

8.5. Ejemplo de curva de calibrado

ppm	Absorbàncies				Desv. st.	%Desv.
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Mitjana		
30	0,273	0,262		0,268	0,0078	2,91
60	0,548	0,524	0,537	0,536	0,0120	2,24
90	0,812	0,783	0,789	0,795	0,0153	1,93
120	1,079	1,034	1,055	1,056	0,0225	2,13
150	1,315	1,279	1,309	1,301	0,0193	1,48



8.6. Verificación del estado de las disoluciones y del peróxido de hidrogeno

Las disoluciones para esta determinación se conservan en nevera y pueden ser utilizadas durante amplios periodos. Antes de utilizarlas se tiene que verificar que no han sido alteradas. Por otro lado el peroxido de hidrogeno debe ser verificado antes de utilizarlo para realizar un experimento en el que su valor exacto sea importante. En ambos casos una comprobación rápida puede ser:

1. Preparar los patrones de 60 y 120 ppm.
2. Verificar que las absorbancias leídas coinciden con las de la curva de calibración



8.7. Normalización del peróxido de hidrógeno



Cada vez que se empieza a usar una botella nueva de peróxido de hidrógeno, se tiene que hacer la normalización de este producto para determinar su %.

Procedimiento:

1. Preparación de la solución de KMnO_4
 - Pesar de 3,2 a 3,5 g de KMnO_4
 - Pasarlo a un vaso de precipitados de 1500 mL
 - Agregar 1 L de agua destilada
 - Tapar el vaso con un vidrio de reloj

ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN

		Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA	PNT: DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	
Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA) Laboratori de Processos			PN/L/MT/004/01	Pàgina 8 de 12
<ul style="list-style-type: none"> - Hervir la solució suavement per 15-30 min - Dejar enfriar a temperatura ambiente - Filtrar la solució fría con un filtro de Gooch de porosidad fina - Guardar en un frasco ámbar o mantener en la oscuridad <p>2. Estandarización de la solución de KMnO_4 con $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,02 N)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar con exactitud 0,1 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ seco en un erlenmeyer de 250 mL - Disolver en 75 mL de ácido sulfúrico 1,5 N - Calentar la solución recién preparada entre 80 y 90°C y titular lentamente con la solución de KMnO_4 agitando constantemente con movimientos circulares - El punto final lo determina la aparición de un color rosa tenue que persiste por lo menos 30 segundos - La temperatura no debe descender por debajo de 60°C - Realice tres determinaciones y calcula su promedio aritmético ($\overline{V_K}$) <p>3. Valoración del H_2O_2</p> <ul style="list-style-type: none"> - Disuelva 1 mL de peróxido de hidrógeno en 100 mL de agua destilada - Coloque 1 mL de esta disolución anterior en un erlenmeyer de 250 mL - Diluya con 25 mL de agua destilada y mezcle bien - Añada 20 mL de ácido sulfúrico 2 N - Titule en frío con la solución valorada de KMnO_4 hasta la aparición del primer tono rosado permanente - Realice tres determinaciones y calcule su promedio aritmético ($\overline{V_{K_2}}$) <p>Pesos equivalentes:</p> <ul style="list-style-type: none"> - H_2SO_4: 49,04 - KMnO_4: 31,61 - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 67 - H_2O_2: 17 <p>Cálculos</p> <ul style="list-style-type: none"> - Normalidad del KMnO_4 $\overline{V_K} N_K = V_C N_C \Rightarrow N_K = \frac{0,075L(0,02eq/L)}{\overline{V_K}}$ - Concentración del peróxido de hidrógeno $\overline{V_{K_2}} N_K = eqH_2O_2 \Rightarrow \%H_2O_2 = \frac{eqH_2O_2(17g/eq)}{0,1mL} 100$ <p>4. Anotar en la botella el resultado obtenido y la fecha del día de la normalización</p>				
ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN				

 	<p>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona Consorci Escola Industrial de Barcelona UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA</p>	<p>PNT: DETERMINACIÓN PERÓXIDO DE HIDRÓGENO</p>	
<p><i>Centre d'Enginyeria de Processos i Medi ambient (CEPIMA)</i> <i>Laboratori de Processos</i></p>		<p>PN/L/MT/004/01</p>	<p>Página 9 de 12</p>
<p>9. REGISTROS</p> <p>Ver plantillas adjuntas:</p> <ul style="list-style-type: none">• CRD.D.C.005.01 (control lectura PNT)• CCH.D.C.006.01(control cambios PNT) <p>10. CONTROL DE COPIAS Y REGISTRO DE LECTURA</p> <ul style="list-style-type: none">• Documento CRD.D.C.005.01 de control lectura para el presente PNT: PN/L/001/01• Documento CCH.D.C.006.01 de control cambios para el presente PNT: PN/L/001/01			
<p>ESTE DOCUMENTO NO SE PUEDE REPRODUCIR SIN LA DEBIDA AUTORIZACIÓN</p>			

8. Líquids calibratge sensors



- Solució patró per al sensor de conductivitat
- Conductivity Standard 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C)

- Solució patró per al sensor del pH
- Solució tampó pH=4
- Solució tampó pH=7



- Solució patró per al sensor REDOX
- Voltatge solució = 220 mV (25°C)